



Titre: Fabrication de matériaux électrocatalytiques à base de NiZn pour la
Title: réaction de dégagement d'hydrogène

Auteur: Yves Michel Henuset
Author:

Date: 1998

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Henuset, Y. M. (1998). Fabrication de matériaux électrocatalytiques à base de
Citation: NiZn pour la réaction de dégagement d'hydrogène [Mémoire de maîtrise, École
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/6774/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/6774/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:**
Advisors:

Programme: Non spécifié
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

FABRICATION DE MATÉRIAUX
ÉLECTROCATALYTIQUES À BASE DE NiZn POUR LA RÉACTION DE
DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE

YVES MICHEL HENUSET
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE ET GÉNIE DES MATÉRIAUX
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE DES MATÉRIAUX)

JUILLET 1998



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-37446-7

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

FABRICATION DE MATÉRIAUX
ÉLECTROCATALYTIQUES À BASE DE NiZn POUR LA RÉACTION DE
DÉGAGEMENT D'HYDROGÈNE

présenté par : HENUSET Yves Michel

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. AJERST Frank, Ph.D., président

M. SAVADOGO Oumarou, D.Sc., directeur de recherche

M. FOURNIER Joël, Ph.D., membre, agent de recherche au CNRC

DÉDICACE

Je tiens à dédier ce mémoire à Hélène qui m'a supporté et encouragé tout au long de ces nombreux mois d'expérimentation, d'études et de rédaction, ainsi qu'à mon fils Alexandre qui m'incite à dépasser constamment mes possibilités, à ma future fille Marianne, ainsi qu'à mes parents qui m'ont toujours appuyé dans la poursuite de mes études, et à Guy, Micheline, Robert et Diane.

REMERCIEMENTS

Je désire remercier les personnes suivantes pour leur support et leurs judicieux conseils qui m'ont permis de réaliser ce mémoire. J'aimerais d'abord mentionner le nom de mon directeur de mémoire, le Dr O. Savadogo, qui m'a appuyé sans conditions et qui m'a guidé avec patience pour rendre concis l'ensemble des résultats expérimentaux ; grâce à son aide et à sa compréhension, il fut possible de mener à bien cette étude. Je remercie également le Dr Joel Fournier, pour avoir eu la patience de m'aider à parfaire mes connaissances théoriques en électrochimie, en ce qui a trait plus particulièrement aux notions fondamentales touchant l'interface électrode-solution.

Finalement, j'aimerais souligner l'importance du support moral et de la franche collaboration de mes collègues de travail qui ont rendu moins ardue la réalisation de ce travail. Un remerciement plus particulier pour le Dr Blaise Champagne, directeur de section à l'institut des matériaux industriels du Conseil national de recherches du Canada, pour m'avoir encouragé à présenter ce mémoire de maîtrise.

RÉSUMÉ

L'hydrogène constitue un vecteur d'énergie alternatif aux hydrocarbures, encore utilisés en grande quantité en cette fin de siècle. Bien que non polluant, à toute fin pratique, et disponible en quantité abondante, sous forme de molécule d'eau, son utilisation comme substitut au pétrole, par exemple, n'est pas encore économiquement rentable. Les coûts de production de l'hydrogène dépassent ceux de l'exploitation des hydrocarbures à partir du pétrole tiré de la croûte terrestre.

Les nombreux avantages à utiliser l'hydrogène comme "source énergétique", tels la simplicité des procédés de production, sa combustion peu ou pas du tout polluante et la gestion de stockage, n'arrivent pas à compenser les inconvénients économiques de sa fabrication. Toutefois, une des méthodes de production pourrait bien s'avérer prometteuse pour le futur : l'électrolyse de l'eau.

Cette méthode possède le principal avantage d'avoir l'eau comme source primaire d'hydrogène. Parmi les nombreuses variables reliées à l'ensemble des coûts de production, il y a la consommation d'électricité nécessaire à la séparation électrochimique de l'eau en hydrogène et en oxygène. Or ces coûts de production peuvent être abaissés en utilisant des matériaux d'électrodes adéquats dans la décomposition de l'eau en ses corps simples.

L'hydrogène se dégage à la cathode. En utilisant un matériau cathodique permettant d'abaisser le plus possible la tension à cette électrode pour une densité de courant donné, ce que l'on appelle la surtension, il est possible de diminuer le voltage total de la cellule d'électrolyse pendant la production, et de

réduire par conséquent les coûts de cette dernière. De nombreuses études ont été faites avec une variété de matériaux d'électrodes au cours des dernières décennies. Il s'avère que le nickel poreux demeure en tête de liste quant à la performance électrocatalytique pour la production d'hydrogène par électrolyse en milieu alcalin.

Le but de ce présent mémoire est de proposer une méthode simple et économique pour la fabrication de ce type de nickel poreux que l'on nomme "nickel de Raney". À l'actuelle méthode d'obtention par métallurgie des poudres (mélange de nickel et d'aluminium subséquentement lixivié de sa teneur en aluminium), est proposée la codéposition d'alliage de nickel-zinc également lixiviable.

Les résultats expérimentaux ont montré la faisabilité de cette technique. Cependant, le nickel poreux obtenu par cette méthode est moins performant du point de vue électrocatalytique, que le nickel de Raney fabriqué par métallurgie des poudres. Les valeurs de surtension à 1000 A/m^2 , sont de l'ordre de 155 mV vs le potentiel réversible de l'hydrogène pour les électrodes les plus performantes, ce qui est néanmoins très acceptable.

ABSTRACT

Hydrogen, as a vector of energy, represents a viable alternative to fossil fuel which is still widely used today. Although virtually non polluting and available from a huge and simple primary source, water, its use as a substitute to petroleum is still not economically efficient. Production costs are greater than costs of fossil fuel extraction from petroleum found beneath the Earth's crust.

Regardless the numerous advantages which favor the use of hydrogen as an "energy source", such as the simplicity of its production process, environmental considerations and storage management, its economical viability cannot overcome the energy cost of fossil fuel. However, at least one production method to generate hydrogen may have a certain future : water electrolysis.

This technique has the unique advantage of having water as a primary source of hydrogen. Among all the parameters associated to the the production costs inherent to that method, electricity consumption is an important one, since it is necessary to split water molecules into hydrogen and oxygen gases. By selecting the proper electrode materials, it is possible to reduce the overall electricity costs.

Hydrogen evolves at the cathode. The use of an adequate cathodic material allows the electrode voltage to be as low as possible, at a specific current density. This electrode voltage is called the overpotential. Lowering the cathodic overpotential will reduce the electricity consumption, and consequently, the production costs. Many studies have been carried out on a wide variety of cathodic materials over the last decades. So far, porous nickel seems to be the most performant one in

terms of electrocatalytic activity vs fabrication cost, when hydrogen is produced from an alkaline electrolyte.

The objective of this study is to proposed a simple method to produce porous nickel electrodes, also called "Raney's Nickel". The conventional method involves a powder metallurgy technique (a blend of nickel and aluminum powders is sintered and subsequently leached from its aluminum content). It is proposed to electrodeposit an alloy of nickel and zinc, and subsequently removing the zinc from the alloy in a leaching process.

Experimental results have shown the feasibility of such a method, although the performance of porous nickel obtained by this method is lower than the Raney's Nickel fabricated by powder metallurgy. The best overpotential values, found at a current density of 1000 A/m^2 are about 155 mV vs the reversible potential of hydrogen, which is nevertheless quite acceptable.

| | |
|---|----|
| 1.11 Les électrodes poreuses | 18 |
| 1.12 L'électrocatalyse de l'hydrogène | 19 |
| 1.13 L'électrocatalyseur à base de nickel | 20 |
| 1.14 La fabrication d'alliage par électrodéposition | 21 |
| 1.15 Les alliages de nickel-zinc | 23 |
| 1.15.1 Composition des bains de codéposition de NiZn | 23 |
| 1.15.2 Étude des paramètres influençant la teneur en nickel dans le dépôt d'alliage pendant la codéposition | 24 |
| 1.15.2.1 Concentrations des espèces en solution | 25 |
| 1.15.2.2 Densité de courant et codéposition de NiZn | 26 |
| 1.15.2.3 Influence de la température de l'électrolyte sur la codéposition | 28 |
| 1.16 Obtention d'électrode constituée de nickel de Raney, par la lixiviation sélective d'alliages de nickel-zinc | 28 |
| <u>CHAPITRE 2 : MÉTHODE EXPÉRIMENTALE</u> | 30 |
| 2.0 Description | 30 |
| 2.1 Mise au point de la solution expérimentale | 31 |
| 2.1.1 Expérience préliminaire | 31 |
| 2.1.2 Application de la cellule de Hull | 31 |
| 2.1.3 Description de la méthode | 32 |
| 2.1.4 Description du montage | 34 |
| 2.1.5 Caractérisation des alliages obtenus par cellule de Hull | 36 |
| 2.2 Technique de fabrication des alliages | 37 |
| 2.2.1 Description du montage pour la fabrication d'alliages | 38 |

| | |
|--|----|
| 2.2.2 Caractérisation des dépôts d'alliages | 38 |
| 2.2.3 Méthode de détermination du rendement faradique dans les dépôts d'alliage de NiZn | 39 |
| 2.3 Morphologie des dépôts d'alliages | 40 |
| 2.4 Essais de dégagement d'hydrogène | 41 |
| 2.4.1 Méthodes de lixiviation | 41 |
| 2.4.2 Description du montage pour le dégagement d'hydrogène | 42 |
| 2.5 Évaluation du facteur de rugosité des électrodes par la méthode d'impédance CA | 44 |
| <u>CHAPITRE 3 : RÉSULTATS</u> | 46 |
| 3.0 Caractérisation de la codéposition du NiZn en fonction de la densité de courant à l'aide de la cellule de Hull | 47 |
| 3.1 Relation entre la densité de courant et le pourcentage en atome de nickel et de zinc dans les alliages obtenus par électrodéposition | 48 |
| 3.2 Effets de la variation des paramètres physico-chimiques de la solution expérimentale sur la teneur en nickel des alliages électrodéposés | 52 |
| 3.2.1 Effet de la variation de la température sur la teneur en nickel des alliages | 53 |
| 3.2.2 Effet de la variation du pH sur la teneur en nickel des alliages | 55 |
| 3.2.3 Effet de la variation de l'acide borique sur la teneur en nickel des alliages | 55 |
| 3.2.4 Effet de la variation du chlorure de potassium sur la teneur en nickel des alliages..... | 56 |

| | |
|--|----|
| 3.2.5 Effet de la variation de la concentration du zinc dans la solution expérimentale sur la teneur en zinc des alliages | 58 |
| 3.3 Résumé des effets de variations des paramètres de la solution expérimentale sur la teneur en nickel des alliages de NiZn obtenus par électrodéposition | 59 |
| 3.4 Fabrication d'électrodes de nickel de type Raney, à partir d'une codéposition d'alliage de NiZn | 60 |
| 3.5 Description des paramètres de caractérisation et des propriétés des alliages de NiZn obtenus par électrodéposition | 61 |
| 3.5.1 Évaluation micrographique des dépôts d'alliage | 62 |
| 3.5.1.1 Évaluation de la morphologie de surface des alliages en fonction de l'épaisseur du dépôt | 62 |
| 3.5.1.2 Évaluation métallographique des alliages en fonction de la teneur en nickel des alliages | 62 |
| 3.5.2 Evaluation de l'efficacité des méthodes de lixiviation des alliages de NiZn | 65 |
| 3.5.2.1 Résultats obtenus avec KOH 30 % P/V | 69 |
| 3.5.2.2 Résultats obtenus avec le nitrate d'ammonium | 72 |
| 3.5.2.3 Résultats obtenus avec le mélange à base d'acide citrique | 73 |
| 3.5.3 Résumé des résultats des essais de lixiviation des alliages de NiZn | 74 |
| 3.5.4 Essais de dégagement d'hydrogène sur les électrodes de nickel fabriquées à partir des alliages de NiZn lixiviés | 75 |
| 3.5.4.1 Surtension cathodique à 1000 A/m ² | 76 |
| 3.5.4.2 Évaluation des pentes de Tafel | 79 |

| | |
|---|-----|
| 3.5.4.3 Évaluation de la densité de courant à -1,500 mV vs $E_{rev} H_2$ | 81 |
| 3.5.5 Résumé des évaluations de performance des meilleures électrodes de nickel obtenues par lixiviation d'alliages de NiZn fabriqués par électrodéposition | 82 |
| 3.5.6 Évaluation du facteur de rugosité des électrodes de nickel les plus performantes, par la méthode d'impédance CA | 83 |
| <u>CHAPITRE 4 : DISCUSSION</u> | 85 |
| 4.0 Codéposition d'alliages de NiZn | 85 |
| 4.1 Codéposition anormale du nickel dans la solution expérimentale | 85 |
| 4.2 Effet de la variation des paramètres physico-chimiques sur la teneur en nickel dans les alliages, en fonction de la densité de courant | 86 |
| 4.3 Morphologie de surface des dépôts d'alliages de NiZn | 87 |
| 4.4 Performance électrocatalytique des électrodes de nickel faites à partir des alliages lixiviées | 88 |
| 4.5 Évaluation de la structure possible des alliages de NiZn fabriqués par électrodéposition | 89 |
| 4.6 Étude comparative entre les résultats obtenus dans les travaux expérimentaux et d'autres travaux similaires | 89 |
| 4.7 Stabilité des électrodes de nickel obtenues expérimentalement | 90 |
| 4.8 Analyse économique sur la production d'hydrogène par électrolyse | 91 |
| <u>CHAPITRE 5 : CONCLUSIONS</u> | 93 |
| BIBLIOGRAPHIE | 95 |
| ANNEXES | 103 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 1.1 : Compositions et conditions d'opération pour différents électrolytes de nickel-zinc | 25 |
| Tableau 2.1 : Caractéristiques des conditions expérimentales de dépositions d'alliages de NiZn | 34 |
| Tableau 3.1 : Relation entre la densité de courant et la teneur en zinc et en nickel dans les alliages obtenus à partir de la solution expérimentale..... | 49 |
| Tableau 3.2 : Résumé des effets de variations des paramètres inhérents à la solution expérimentale sur la teneur en nickel des alliages | 60 |
| Tableau 3.3 : Résumé des données obtenues à partir des courbes de polarisation | 78 |
| Tableau 3.4 : Résumé des valeurs extraites des courbes d'impédance CA obtenues à partir d'électrode de nickel de performance optimale | 83 |

LISTE DES SIGLES ET ABBRÉVIATIONS

a : constante associée à l'équation de Nernst, correspondant au côté opposé à la pente de Tafel.

A/dm² : densité de courant, exprimée en ampère par décimètre-carré.

A/m² : densité de courant, exprimée en ampère par mètre-carré.

Al : symbole chimique de l'aluminium.

Ag : symbole chimique de l'argent.

b : constante associée à l'équation de Nernst, correspondant au côté adjacent à la pente de Tafel.

°C : température, exprimé en degré Celcius.

[C] : concentration d'un réactif, exprimé en molarité.

Co : symbole chimique du cobalt.

cm³ : unité de mesure de volume, exprimée en centimètre-cube.

D : unité de mesure de surface (d'une électrode), exprimée en centimètre-carré.

d.d.p. : abbréviation de "différence de potentiel".

é : symbole de l'électron.

E : potentiel (d'une réaction donnée), exprimé en joule.

E⁰ : potentiel standard (d'une réaction donnée), exprimé en volt.

ECS : électrode au calomel saturé.

ESH : électrode standard d'hydrogène.

E_{rev} : potentiel réversible (d'une réaction donnée), exprimé en volt.

f : fréquence, exprimée en Hertz.

F : constante de Faraday, exprimée par 23060 calories/volt .équivalent.

g/L : concentration exprimée en gramme par litre.

H⁺ : symbole pour l'ion hydrogène.

H₂ : symbole pour l'hydrogène gazeux.

I : courant, exprimé en ampère.

I_a : densité de courant appliquée, exprimée en ampère par unité de surface.

I_L : courant limite, exprimé en ampère.

I₀ : densité de courant d'échange, exprimée en ampère par unité de surface.

kg : unité de poids, exprimée en kilogramme.

km : unité de longueur, exprimée en kilomètre.

kWh : unité de puissance, exprimée en kilowatts-heure.

M : molarité, exprimée en moles par litre.

m² : unité de surface, exprimée en mètre-carré.

MEB : microscope électronique à balayage.

mF : capacitance, exprimée en millifarads.

mL ; unité de mesure de volume, exprimée en millilitres.

mm : unité de mesure de longueur, exprimée en millimètres.

Mo : symbole chimique du molybdène.

mV : différence de potentiel, exprimée en millivolts.

n : nombre d'électron (d'une réaction donnée).

Ni : symbole chimique du nickel.

O₂ : symbole chimique de l'oxygène gazeux.

OH⁻ : symbole chimique de l'ion hydroxyl.

P : poids, exprimé en gramme.

Pb : symbole chimique du plomb.

P_e : poids équivalent, exprimé en gramme par équivalent.

pH : concentration en ions hydrogène.

R : constante des gaz parfaits, exprimée par 1.987 calories par mole par degré Kelvin.

R₂ : résistance électrique, exprimée en ohms.

Rf : rendement faradique (d'une réaction donnée), exprimée en pourcentage.

S : unité de mesure de surface.

S_k : densité de courant, exprimée en ampère par mètre-carré.

t : temps, exprimé en secondes.

T : température, exprimée en degré Kelvin.

Ti : symbole chimique du titane.

T.N.T. : abbréviation pour "trinitrotoluène".

V_{AC} : potentiel entre l'anode et la cathode, exprimé en volts.

Zn : symbole chimique du zinc.

α : coefficient de transfert, représentant la fraction d'énergie imposée qui s'applique à une réaction (de réduction).

δ : couche de diffusion à la surface d'une électrode, exprimée en centimètre.

η_A : surtension anodique, exprimée en millivolts.

η_C : surtension cathodique, exprimée en millivolts.

η_Ω : chute ohmique, exprimée en millivolts.

μ : symbole du micron, soit 10^{-6} .

température, sa concentration), ainsi que les électrodes (nature du matériau, morphologie de surface) nécessaires à l'évolution de l'hydrogène, comme de l'oxygène. La consommation globale d'énergie lors de l'électrolyse de l'eau est proportionnelle à la tension entre les électrodes (voir équation 4).

Afin d'abaisser cette tension le plus possible, on utilise des électrodes métalliques ayant des propriétés électrocatalytiques. Le choix d'un bon matériau d'électrode permet de diminuer la tension totale d'une cellule électrolytique. La fabrication de matériaux d'électrode de plus en plus performants pour l'abaissement de la surtension cathodique (comme anodique) explique l'importance de la recherche sur ce sujet.

Sur le plan fondamental, on considère un catalyseur comme étant une substance capable d'exercer un effet accélérateur sur une réaction donnée, ou d'en diminuer la consommation d'énergie. Les réactions électrochimiques se produisant à l'interface métal-solution, la nature chimique et la morphologie de la surface des matériaux qui constituent une électrode, jouent un rôle de premier plan dans la détermination des propriétés électrocatalytiques de cette interface.

Afin d'augmenter les propriétés électrocatalytiques des électrodes, on cherche des conditions de fabrication qui permettent d'obtenir une surface spécifique active élevée et/ou de modifier la nature de cette surface. La présente recherche a pour but de mettre en évidence la fabrication d'un matériau d'électrode afin de permettre un abaissement de la surtension cathodique dans le processus de dégagement d'hydrogène en milieu alcalin.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTERATURE

1.0 L'hydrogène en tant que vecteur d'énergie

L'hydrogène est l'élément le plus abondant dans l'univers¹. Il représente toutefois une quantité négligeable de la composition de la Terre², bien qu'il constitue une grande partie de sa surface sous forme de molécules d'eau. Ce corps simple possède plusieurs propriétés dont celle de pouvoir servir de combustible et de carburant^{3,4,5}.

En tant que vecteur d'énergie, sa combustion avec l'oxygène ne produit que de la vapeur d'eau potentiellement récupérable et réutilisable. Dans l'air par contre elle engendre de l'oxyde d'azote, quoiqu'en teneur très faible⁶. Ce qui fait de l'hydrogène un vecteur d'énergie intéressant, tient au fait qu'il puisse être produit à partir d'un corps aussi simple que l'eau et que sa combustion permet de reformer la source dont il est tiré.

Bien qu'il existe plusieurs méthodes industrielles de production de l'hydrogène³⁶ (i.e. à partir d'hydrocarbures) l'électrolyse de l'eau comprend de multiples avantages, dont celui d'être peu polluant et d'employer une source non-hydrocarbure. Une fois produit, l'hydrogène peut être utilisé non seulement comme carburant, mais peut servir aussi à d'autres fins tels que l'hydrogénation pour obtenir des alcools à partir d'oxydes de carbone par exemple, ou de produits organiques non-saturés, sans oublier la synthèse de l'ammoniac.

La production d'hydrogène par électrolyse en tant qu'industrie économique sous-entend le développement d'une infrastructure complète adaptée aux besoins présents et futurs pour être viable. La figure 1.1 schématise un ensemble qui caractériserait ce type d'industrie⁴. Il serait possible de voir se développer des usines de production industrielle d'hydrogène basées sur l'électrolyse, en particulier dans les régions où l'électricité est disponible en grande quantité et à des coûts raisonnables comme c'est le cas au Canada entre autres.

1.1 Propriétés et utilisations de l'hydrogène

Quatorze fois plus léger que l'air, et bien que plus difficile à manipuler que les hydrocarbures conventionnels, l'hydrogène offre des possibilités de stockage et de transport d'énergie⁸. Son stockage sous forme liquide requiert une température très basse, proche de -240°C . Sous forme gazeuse il peut être emmagasiné dans des contenants d'acier, de fibre de verre ou de kevlar.

Par contre, sous forme d'hydrures métalliques l'hydrogène peut être restitué facilement par un traitement thermique^{9,10}. Parmi les nombreuses applications de l'utilisation de l'hydrogène, c'est en tant que substitut au pétrole qu'il devient très intéressant. Dans un avenir plus ou moins éloigné il est permis de penser qu'il puisse remplacer avantageusement l'essence pour l'automobile, ou le kérosène pour les avions, permettant ainsi de diminuer de façon radicale la production de dioxyde de carbone responsable de l'effet de serre¹¹.

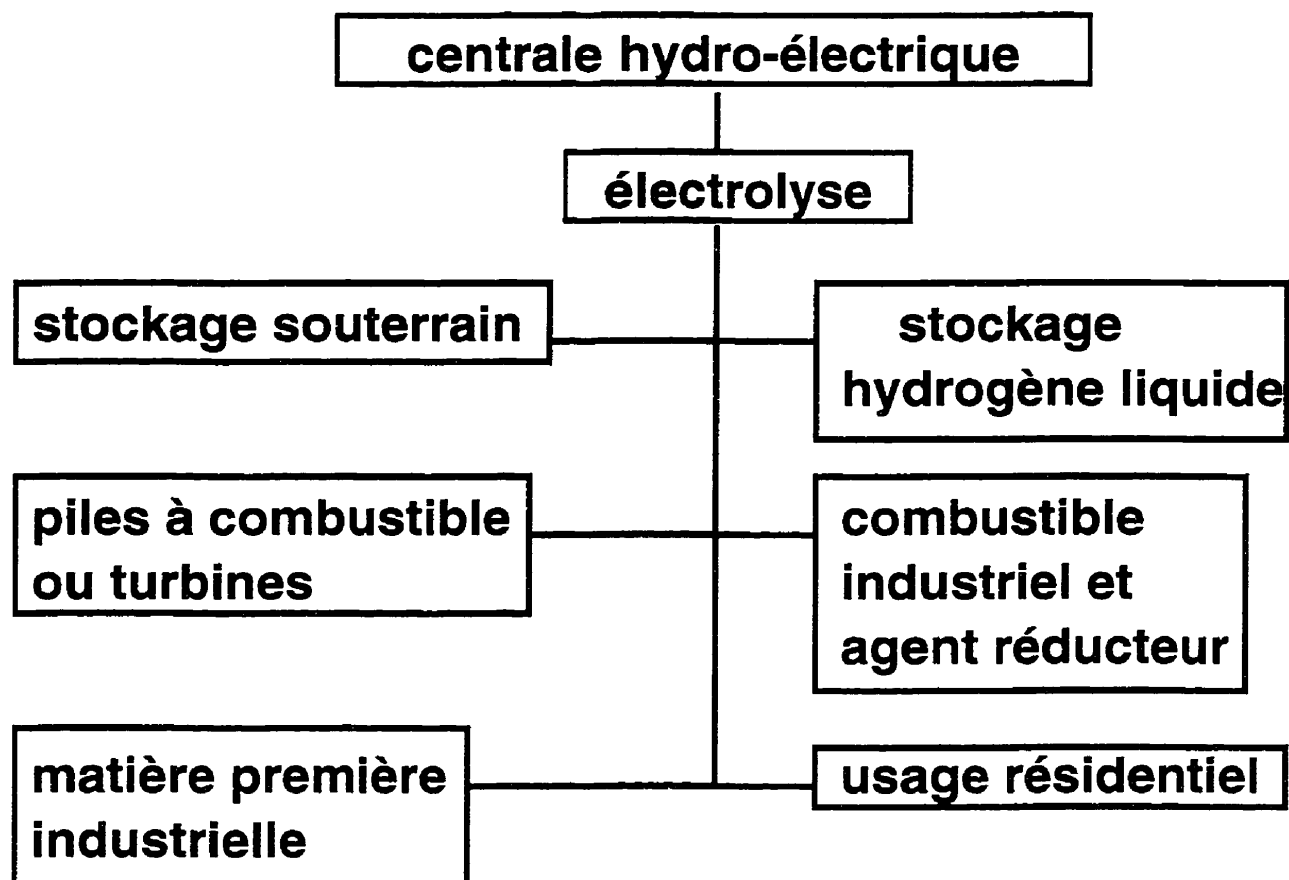


Figure . 1.1 : description schématique d'une économie basée sur l'hydrogène.

De nombreux projets de recherche, dans le secteur aérospatial en l'occurrence, ont déjà été élaborés depuis plusieurs décennies^{3,6,7}. Mentionnons entre autres "l'hydrojet", un avion à réaction léger et moins bruyant qu'un avion à réaction conventionnel, dont la vitesse et le rayon d'action sont supérieurs avec l'hydrogène plutôt qu'avec du kérosène, ainsi qu'un autre prototype d'avion (projet de la NASA) permettant d'atteindre mach 6 à 36 000 mètres d'altitude transportant 200 passagers et dont l'autonomie serait de 9 500 km.

1.2 Avantages et inconvénients de l'utilisation d'hydrogène comme carburant pour les moteurs actuels modifiés

L'hydrogène possède la propriété d'être très léger et donne également de bon rendement de combustion, soit environ 32% comparativement à 25% pour l'essence. Il n'est ni toxique ni cancérigène. Tel que mentionné précédemment, la quantité d'oxydes d'azote qui est émise lorsqu'il est brûlé dans l'air est très faible, soit quarante fois moindre que pour l'essence^{8,9}. Les moteurs conçus pour consommer de l'hydrogène sont également moins bruyants, et les réservoirs pour le contenir sont trois fois plus légers, pour la même autonomie, que les réservoirs à essence ou à kérosène.

Il faut également mentionner que les sources d'hydrogène sont inépuisables : les mers qui occupent une surface d'environ 1 350 000 km², soit les deux tiers du globe², constituent une source naturelle gigantesque de ce gaz. L'électrolyse de l'eau ne représente que 2% de la production totale d'hydrogène en ce moment. La quantité énorme de recherche et de développement qu'il reste à faire afin de produire par électrolyse l'hydrogène de façon économique, et le coût de l'électricité constituent un frein à l'industrialisation de ce procédé.

Il faut également mentionner les problèmes techniques liés à la conception des moteurs à hydrogène : risques de retour de flammes (dûs à la vitesse de combustion très élevée), la tendance à l'auto-allumage et la nécessité d'augmenter la cylindrée du moteur (jusqu'à 25% de plus) pour obtenir la même puissance qu'avec de l'essence. L'hydrogène peut également exploser si sa proportion dans l'air est égale ou supérieure à 4% en volume ; 1 cm³ d'hydrogène peut produire une déflagration équivalente à celle provoquée par 2 kg de T.N.T.³

L'hydrogène est utilisé de façon régulière dans le secteur spatial ; les fusées sont propulsées depuis la fin des années '50 par l'hydrogène couplé avec l'oxygène^{3,6}. La combustion entraîne une poussée capable de placer des satellites en orbite.

1.3 Méthodes de production de l'hydrogène

Il existe de nombreux travaux décrivant les différentes méthodes de production industrielle d'hydrogène^{11,15,17}. Les principales méthodes sont : le craquage thermique de l'eau et le reformage à la vapeur .

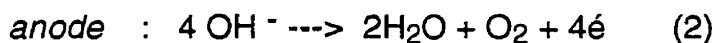
La méthode de reformage à la vapeur est considérée comme étant celle dont le rendement approximatif de 90 % est la plus rentable. Il existe d'autres méthodes de production d'hydrogène telles que la réaction de l'eau avec du charbon ou des hydrocarbures légers, ou encore la production par photochimie, ou par la décomposition d'élément biologique¹¹; dans chaque cas la présence de l'eau est indispensable.

1.4 Production d'hydrogène par électrolyse

Une méthode non polluante mais onéreuse de production d'hydrogène encore aujourd'hui coûteuse mais non polluante et ne requérant pas l'utilisation d'hydrocarbure est l'électrolyse de l'eau. La séparation de l'eau en corps simples a été découverte depuis presque deux siècles¹⁹. Il s'agit d'une technique simple qui peut être opérée à la température de la pièce. Bien que la méthode existe depuis longtemps, elle a repris de l'intérêt depuis la crise du pétrole dans les années '70^{13,14,16,18}.

1.5 La cellule de production d'hydrogène par électrolyse

La séparation électrolytique de l'eau par le passage d'un courant continu à travers une cellule permet de produire l'hydrogène à la cathode et l'oxygène à l'anode selon les équations suivantes (en milieu alcalin) :



Tous les procédés de production industrielle d'hydrogène nécessitent une consommation d'énergie. Dans une électrolyse, la dépense d'énergie est électrique. Comme on doit faire passer un courant entre des électrodes immergées dans une solution électrolytique pendant un certain temps, une

quantité spécifique d'énergie est consommée pendant le procédé de séparation de l'eau. Cette quantité d'énergie peut s'exprimer selon la relation suivante¹² :

$$E = V_{AC} \times I \times t \quad (3)$$

,ou V_{AC} correspond à la tension entre les électrodes, I est le courant exprimé en ampères, et t est le temps, en secondes, que dure l'électrolyse ; E s'exprime en joule. À partir de la troisième loi de Faraday³³, il est possible d'évaluer la consommation d'énergie en kWh par kilogramme d'hydrogène produit pendant un temps d'électrolyse donné (ce qui est appelé "énergie spécifique"), selon l'équation suivante¹² :

$$E = \frac{26.8 \times V_{AC}}{P_h \times Rf} \quad (4)$$

,ou P_h correspond au poids équivalent de l'hydrogène et Rf au rendement faradique inhérent à la réaction dans un milieu donné. On peut constater à partir de l'équation (4) qu'il est possible de réduire l'énergie spécifique de deux façons, soit en augmentant le rendement faradique de la réaction produisant l'hydrogène, soit en diminuant la tension totale de la cellule d'électrolyse. Le rendement faradique de la production d'hydrogène dans un milieu ou aucune autre espèce chimique possiblement réductible n'est présente sera toujours de 100 %.

Il faut donc diminuer la valeur V_{AC} , qui correspond à la sommation de toutes les tensions présentes lors de l'électrolyse. La tension totale dans une cellule pendant l'électrolyse s'exprime par l'équation suivante³³ :

$$V_{AC} = E_{rev} + \eta_A + \eta_C + \eta_{\Omega} \quad (5)$$

ou E_{rev} correspond à la tension réversible thermodynamique de la décomposition de l'eau à 25 °C et pression atmosphérique, soit +1.23 volts¹², η_A et η_C correspondent respectivement aux surtensions à l'anode et à la cathode, et finalement η_{Ω} représente la chute ohmique inhérente à l'électrolyte dans lequel l'électrolyse s'effectue (dans ce présent mémoire une solution d'hydroxyde de potassium de 30 % p/p est utilisée), à la distance anode-cathode, à la présence ou non de membrane, l'état des contacts électriques aux électrodes, etc .

Afin de minimiser la tension totale dans une cellule électrolytique selon l'équation (5) , on doit interagir de façon pratique sur les termes de surtensions. Bien que la chute ohmique puisse être diminuée de même que le potentiel réversible être modifié en opérant sous des pressions différentes de la pression normale, la recherche effectuée pour ce mémoire a été orientée exclusivement sur la diminution de la surtension cathodique.

1.6 Définition de la surtension cathodique

La surtension peut être définie comme étant un changement de tension d'une électrode chimiquement réversible lorsqu'un courant est imposé à cette dernière^{27,33,69}. L'électrode qui est le siège de la réduction est désignée par le terme **cathode** (l'hydrogène par exemple est réduit à la cathode).

On parle donc de surtension cathodique dans le processus de dégagement d'hydrogène car ce dernier est réduit cathodiquement tel qu'illustré par l'équation (1). La surtension peut s'exprimer selon l'équation de Tafel¹² :

$$\eta_c = a \pm b \ln |I| \quad (6)$$

,où les paramètres a et b sont des termes cinétiques inhérents à l'interface, et I représente le courant imposé. Cette équation est de première importance dans les études qui portent sur le dégagement d'hydrogène à la surface d'une électrode. Le tracé de la courbe (6) permet de déterminer a et b . Les valeurs de a et b permettent d'évaluer la surtension cathodique pour une densité de courant donnée. On peut ainsi observer l'évolution de cette surtension en fonction de la variation d'un ou de plusieurs paramètres expérimentaux.

En diminuant les surtensions aux électrodes, la valeur de la tension totale aux bornes d'une cellule d'électrolyse en est donc abaissée. En combinant les équations (4) et (5), on constate aisément que plus la surtension cathodique est basse et plus la quantité d'énergie consommée pour la production d'hydrogène est faible. Il s'agit donc de résoudre par des moyens pratiques, le problème de l'abaissement des surtensions d'électrodes. L'utilisation de bons matériaux d'électrodes ayant des propriétés **électrocatalytiques** permet d'atteindre cet objectif .

Avant d'aborder le sujet des techniques de fabrication de matériaux plus performants au point de vue de l'électrocatalyse, il est nécessaire de définir ce qu'est l'électrocatalyse en tant que telle. Sachant que la catalyse est l'effet d'accélérer une réaction, on peut utiliser le terme de catalyse à l'ensemble des procédés utilisés pour modifier une vitesse de réaction^{24,28}.

1.7 Description de l'électrocatalyse

Une catalyse peut être **chimique**, par exemple, au cours du procédé de fabrication du trinitrotoluène à partir du toluène et de l'acide nitrique²⁹, pour lequel une addition minime d'acide sulfurique agit comme catalyseur et permet la synthèse rapide du produit ou **électrochimique**, comme dans le cas de la réduction électrolytique de l'hydrogène par apport de courant dans un conducteur métallique immergé dans un électrolyte^{30,31}.

L'électrocatalyse est donc une réaction d'accélération qui se fait à la surface d'un électrocatalyseur, c'est à dire un catalyseur solide dans lequel circule un courant électrique. Ce type de catalyseur est parfois appelé **catalyseur hétérogène**³², ce qui signifie qu'il intervient dans une transformation de systèmes polyphasés comportant au moins une phase solide, en l'occurrence, le catalyseur lui-même³⁵.

Etant donné que ce type de catalyseur est placé dans un système réactionnel liquide-gazeux, on appelle ce genre de catalyse une **catalyse de contact**²⁸. L'électrocatalyseur qui est responsable de l'effet catalytique est appelé une **masse de contact**. Pour qu'un effet catalytique se produise il faut qu'une action chimique à l'interface solide-liquide puisse y siéger.

Il faut également prendre en considération les facteurs de contact (i.e. la viscosité) entre l'électrocatalyseur et la solution dans laquelle il baigne pour obtenir des conditions idéales de dégagement d'hydrogène^{21,31}.

Les équations (5) et (6) impliquent qu'un bon électrocatalyseur électrodique doit être constitué d'un matériau dont la morphologie doit minimiser la surtension présente pendant une réaction cathodique (par exemple). L'équation de Tafel peut s'exprimer également sous l'expression suivante³³ :

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \ln (I / I_0) \quad (7)$$

Cette équation implique qu'un électrocatalyseur doit non seulement posséder une pente de Tafel faible, mais aussi avoir une haute densité de courant d'échange (I_0). Les électrodes poreuses représentent un moyen efficace pour soutenir des densités de courant plus élevées que pour des électrodes lisses de même surface géométrique puisqu'elles possèdent une grande surface réelle³¹.

Une autre propriété essentielle d'une électrode est sa stabilité en fonction du temps. La corrosion d'un matériau électrodique représente le problème majeur causant l'instabilité d'une électrode. Lorsqu'un gaz comme l'hydrogène par exemple est produit à la surface d'une électrode, aucune attaque du matériau dont elle est constituée n'est souhaitable, qu'elle soit causée par l'électrolyte ou par le potentiel qui lui est imposé.

Il en résulte que l'électrocatalyse la plus efficace s'observe lorsque le lien est de force intermédiaire : une énergie libre d'adsorption trop faible engendre une adsorption insuffisante des ions H^+ sur le catalyseur, alors que si elle est trop élevée, cela ralentit la rupture du lien métal-hydrogène ³³.

1.10 Conception d'électrodes pratiques

La caractéristique essentielle d'une bonne électrode, est son activité élevée pour une réaction donnée qui se maintient stable sur une période de temps assez longue. Ceci signifie généralement une capacité à soutenir une gamme de densité de courant de l'ordre de 100 à 1000 ampères/m², avec une surtension correspondante acceptable (idéalement inférieure à 100 mV par rapport à la tension réversible de l'hydrogène, pour 1000 A/m²). Les principaux facteurs qui abaissent l'activité d'une électrode sont :

- a) une érosion mécanique ou des dommages causés au cours de sa manipulation,
- b) une corrosion du matériau avec ou sans passage de courant,
- c) un empoisonnement de la surface par l'adsorption d'impuretés en provenance de l'électrolyte.

Chacun de ces facteurs doit être évalué par des essais expérimentaux avant la mise en production d'un nouveau matériau d'électrocatalyse. Un électrocatalyseur doit posséder une très grande surface réelle par rapport à sa surface apparente. Pour y parvenir, différentes techniques de fabrication peuvent être envisagées.

On peut mentionner par exemple la projection thermique⁶⁷ d'un mélange de poudres ou d'un alliage ou l'électrodéposition d'un alliage suivi d'une **lixiviation sélective**³⁷. La lixiviation permet l'élimination sélective d'un des éléments d'un alliage pour créer un médium poreux.

1.11 Les électrodes poreuses

Le taux de réaction maximum dans un procédé, où la diffusion sur la surface plane d'une électrode est le facteur de contrôle prédominant de ce taux, peut se calculer à partir de l'équation de la densité de courant limite³³ :

$$I_L = \frac{DnF}{\delta} [C] \text{ (réactif)} \quad (11)$$

On voit à l'aide de l'équation (11) que pour abaisser le courant limite on peut soit augmenter la surface de l'électrode (D) afin d'augmenter la densité de courant (ceci fera malheureusement augmenter la surtension) ou soit diminuer la couche de diffusion (δ) à la surface de l'électrode, en augmentant l'agitation de la solution par exemple. Cependant, le travail nécessaire pour produire l'agitation requise pour diminuer la couche de diffusion peut être trop coûteux, ou impraticable techniquement. La voie la plus simple est donc l'augmentation de la surface réelle de l'électrocatalyseur en l'utilisant sous une forme poreuse.

De plus, avec les électrocatalyseurs poreux, il peut se former un grand nombre de ménisques sur lesquels il y a des sections où la couche de diffusion est très mince, c'est-à-dire de l'ordre d'environ 10^{-5} cm, et cela selon un phénomène de physique qui est sans relation avec une agitation de la solution³³.

Dans ces sections, de très hauts courants limites sont localisés. Il apparaît clair que lorsqu'ils sont additionnés ensemble pour donner le courant total par unité de surface, la densité de courant apparente est supérieure à celle qui prévaudrait pour une surface plane équivalente.

1.12 L'électrocatalyse de l'hydrogène

La production électrocatalytique d'hydrogène est d'une grande importance pour une industrie basée sur une production industrielle de ce gaz puisqu'elle permet un abaissement substantiel des coûts associés à la consommation d'énergie pendant l'électrolyse de l'eau. Ceci est vrai en pratique pour une production inférieure à 4 tonnes par jour²².

À chaque réaction impliquée dans la production d'hydrogène par électrocatalyse (c.f. équations (8) et (10)), correspond des énergies d'adsorption et de désorption du lien métal-hydrogène.

Un bon électrocatalyseur est un matériau ayant la propriété de permettre un équilibre entre les énergies correspondantes à chaque lien, tel que vu précédemment.

La réaction de dégagement d'hydrogène à la surface de différents matériaux d'électrode est fort bien documentée^{13,19,23,35}. L'électrolyte pratiquement toujours utilisé dans cette réaction est une solution alcaline de pH supérieur à 14. Pendant longtemps, les matériaux tels que le platine furent considérés comme étant ceux donnant les meilleures performances électrocatalytiques. Mais leur coût de revient très onéreux devint vite un obstacle à leur utilisation pratique. Il apparut alors évident que d'autres matériaux devraient être développés pour permettre l'électrolyse industrielle de l'eau.

1.13 L'électrocatalyseur à base de nickel

Après l'utilisation systématique du fer comme matériau d'électrocatalyse de l'hydrogène en milieu alcalin^{19,33}, vint l'utilisation d'électrodes poreuses constituées de nickel possédant une très grande surface^{31,33}. Elles sont obtenues à partir d'un dépôt de nickel pur attaqué chimiquement en surface, ou à l'aide d'un alliage de NiAl ou NiZn subséquemment lixivié (afin d'en éliminer la teneur en Al ou en Zn).

La lixiviation sélective de l'aluminium ou du zinc dans un médium alcalin produit un nickel poreux que l'on appelle **nickel de Raney**³⁷. Il existe plusieurs matériaux poreux dits de Raney, pouvant servir d'électrode, et tous sont obtenus selon la même méthode. La fabrication du nickel de Raney, et son utilisation pour l'électrolyse de l'eau existe depuis les années '50 ; encore aujourd'hui de telles électrodes sont toujours en opération pour la production d'hydrogène³¹.

De nombreuses recherches ont été entreprises pour fabriquer des électrodes encore plus performantes pour le dégagement d'hydrogène en milieu alcalin, en

utilisant des alliages de NiMo par exemple³⁵. Bien que ces recherches ont démontré de bonnes performances dans certains cas, le nickel de Raney s'avère encore aujourd'hui le matériau de choix employé électrolyseur. Il apparaît donc important de pouvoir fabriquer ce type de nickel de la façon la plus économique possible, tout en optimisant son rendement. La fabrication de cette électrode à partir d'un alliage de NiZn électrodéposé puis lixivié peut constituer un point de départ pour optimiser les performances électrocatalytiques du matériau. C'est ce que se propose de démontrer ce mémoire.

1.14 La fabrication d'alliage par électrodéposition

La fabrication d'un alliage constitué d'un couple de métaux (dont l'un serait possiblement lixiviable) peut se faire grâce à une codéposition électrolytique mais seulement pour certains cas. Tous les couples métalliques ne sont pas en effet codéposables pour une foule de raisons : sels de métaux insolubles, potentiel de réduction supérieur à celui de l'hydrogène, etc. Une des principales considérations dont il faut tenir compte dans une codéposition, est la différence de potentiel de réduction qui existe entre les éléments choisis.

L'importance de ce facteur découle du fait que dans beaucoup de cas, le métal le plus noble de l'alliage codéposable se réduira préférentiellement à la cathode, et ce jusqu'à l'exclusion complète du moins noble^{38,39}. Pour codéposer simultanément deux métaux, les paramètres physico-chimiques doivent être tels que le métal le moins noble puisse être réduit en même temps que le plus noble sans appliquer une densité de courant excessive.

En utilisant le tableau des tensions standards des métaux¹² en tant que guide, on peut voir que le nickel et le zinc sont relativement proche l'un de l'autre : les tensions sont de -0,23 volts pour le nickel, et -0.76 volts pour le zinc vs ESH.

À noter que ces deux métaux ont une tension inférieure à la tension réversible de l'hydrogène. Malgré une différence de -0.53 volts entre ces métaux, il est possible de les codéposer pour en faire un alliage (voir le point 1.15). On sait par ailleurs que les couples de métaux dont la différence de potentiel entre les deux est faible codéposent facilement : les couples TiPb, TiNi ou NiCo ont une d.d.p. inférieure à 0.1 volt. À l'autre extrême, le couple ZnAg ne codépose pas aisément, leur d.d.p. étant de l'ordre de 1,5 volts. Par contre le couple NiZn se situant à peu près au milieu de ces valeurs peut codéposer facilement à partir de sels simples^{38,39}.

Il existe cependant des moyens pour rapprocher les tensions des métaux dont on désire la codéposition. On peut par exemple changer les concentrations des sels métalliques dans la solution électrolytique ou faire varier la température, le pH ou la densité de courant de codéposition. Selon l'équation de Nernst³³ :

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln (M^{n+}) \quad (12)$$

la tension d'équilibre d'un métal M est une fonction logarithmique de la concentration de son sel. Une diminution de la concentration du sel dont le métal est plus noble que pour l'autre sel rendra la tension de l'électrode plus négative. Il faut ajouter également qu'une solution trop diluée en terme de métal le plus noble

Bien qu'il existe d'autres formulations, en milieu cyanuré par exemple, les solutions décrites au tableau 1.1 sont comparables à la solution expérimentale dont elle est inspirée. Cette solution est décrite en détail au chapitre suivant ; elle correspond à une combinaison de deux bains communément rencontrés dans l'industrie de la galvanoplastie, et dont les compositions sont données à l'annexe I.

Les solutions électrolytiques qui permettent d'obtenir une codéposition de NiZn, sont employées non seulement pour des recherches relatives à l'étude des propriétés de la codéposition elle-même ou de celles du matériau d'alliage obtenu, mais également pour des études sur la résistance à la corrosion de l'alliage électrodéposé sur de l'acier.⁵²⁻⁵⁸

La solution expérimentale utilisée pour cette recherche est à base de chlorure de nickel et de chlorure de zinc. En ce sens elle est similaire à certaines formulations qui ont été brevetées^{54,55}. La composition est par contre unique par comparaison à l'ensemble de toutes les formulations déjà étudiées par sa haute teneur en chlorures totaux.

1.15.2 Étude des paramètres influençant la teneur en nickel dans le dépôt d'alliage pendant la codéposition

Tous les paramètres inhérents aux conditions expérimentales de déposition de l'alliage influencent de façon plus ou moins prononcée la teneur en nickel dans le dépôt. En milieu chloruré, des études sur ces influences ont été bien documentées^{38,39}. Elles ont porté sur les paramètres suivants : l'effet des concentrations des espèces ioniques dans la solution de déposition, la densité de courant, le pH et la température.

1.15.2.1 Concentrations des espèces en solution

Il peut exister une grande différence entre la teneur en nickel d'un alliage et celui de la solution. Dans le cas des alliages de NiZn, il faut souligner le comportement **anomal** du nickel pour pouvoir expliquer certains résultats. Dans plusieurs autres cas de déposition d'alliages, le métal possédant la tension réversible la plus noble est favorisé dans une codéposition, indépendamment de sa concentration et/ou de la densité de courant appliquée.

Tableau 1.1 : Compositions et conditions d'opération pour différents électrolytes de nickel-zinc

| Formule | conc. g/L | g/L de Ni | g/L de Zn | [M] de Ni | [M] de Zn | °C | pH | additif | conc. g/L |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----|-----|---|--------------|
| NiCl ₂ .6H ₂ O + ZnCl ₂ | 300 155 | 75 | 75 | 1.27 | 1.15 | 75 | 2.3 | - | - |
| NiCl ₂ .6H ₂ O + ZnCl ₂ | 300 155 | 75 | 75 | 1.27 | 1.15 | 50 | 2.3 | - | - |
| NiSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ . 6H ₂ O + ZnSO ₄ . 7H ₂ O | 47 29 | 10 | 6.5 | .17 | .1 | 25 | - | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 15 |
| NiSO ₄ .7H ₂ O + ZnSO ₄ . 7H ₂ O | 47 20 | 10 | 4.6 | .17 | .07 | 25 | - | Al ₂ (SO ₄) ₃ | 22 |
| NiSO ₄ .7H ₂ O + ZnSO ₄ . 7H ₂ O | 70 72 | 14.7 | 16 | .25 | .25 | 25 | - | (NH ₄) ₂ SO ₄ | 30 |
| NiSO ₄ .7H ₂ O + ZnSO ₄ . 7H ₂ O | 70 72 | 14.7 | 16 | .25 | .25 | 80 | - | - | - |
| NiSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ . 6H ₂ O + ZnSO ₄ . 7H ₂ O | 15 11 | 2.2 | 2.5 | .04 | .04 | 25 | >7 | NH ₄ OH | 60 mL |
| bain expérim. NiCl ₂ .6H ₂ O + ZnCl ₂ | 300 75 | 75 | 36 | 1.27 | .56 | 45 | 4.0 | H ₃ BO ₃ KCl | 60 75 |

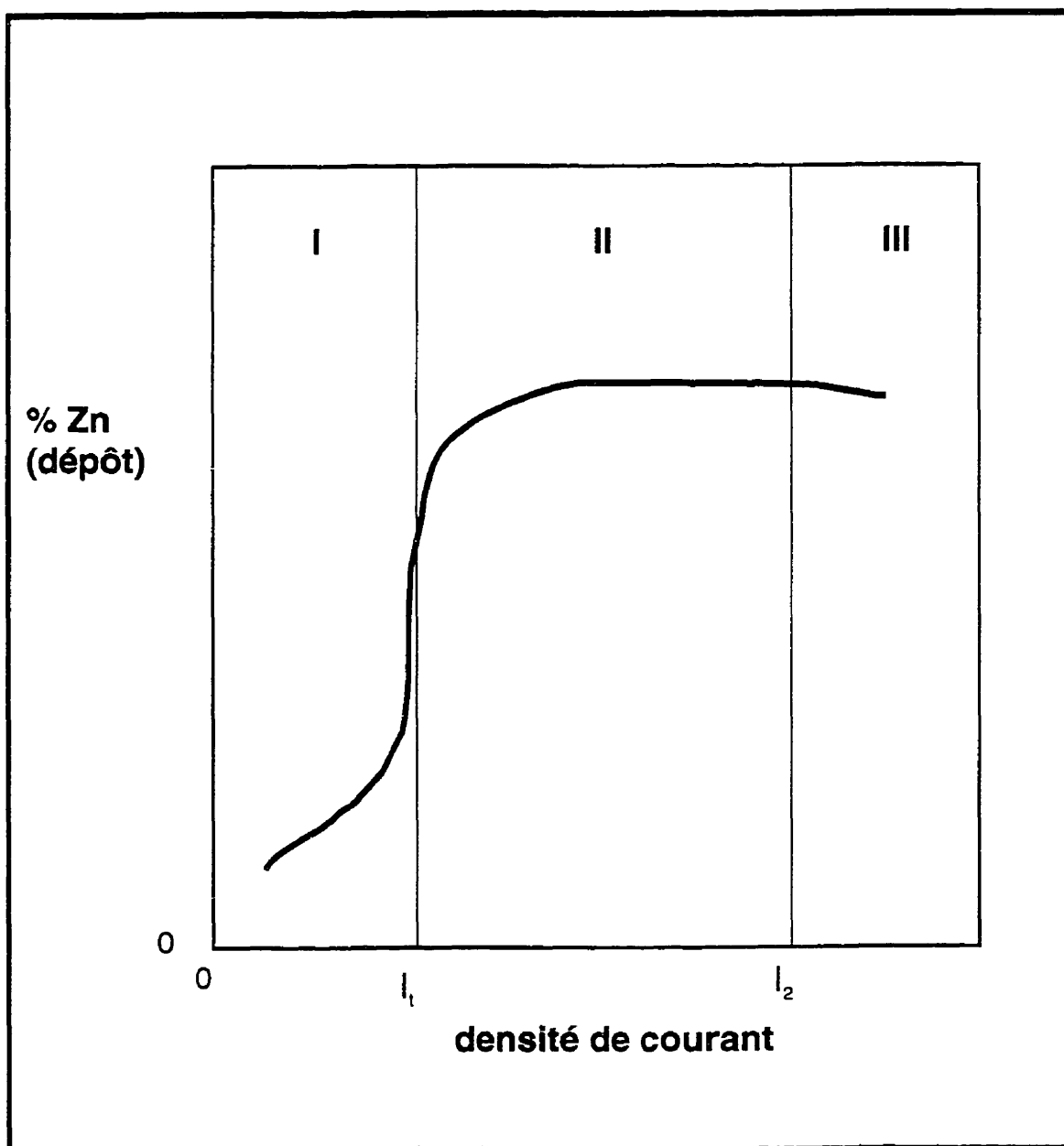


Figure 1.2 : Rapport généralisé entre la composition des dépôts d'alliages de NiZn et la densité de courant.

L'effet de la lixiviation sélective est déterminée par une caractérisation par fluorescence-X, et par spectroscopie XPS et Auger de la teneur résiduelle en zinc dans l'alliage en fonction du temps d'immersion dans la solution de lixiviation.

Deux points d'étude distinguent la présente recherche des études précédentes sur la lixiviation sélective des alliages de NiZn obtenus par codéposition à partir d'un électrolyte à base de chlorures :

- a) les effets de la haute teneur en chlorures totaux sur la codéposition anormale du nickel et sur la teneur en nickel des alliages fabriqués par électrodéposition,
- b) les alliages de nickel-zinc obtenus selon les conditions expérimentales ne se dissolvent pas complètement dans les solutions de lixiviation, mais vont plutôt se dissoudre en surface jusqu'à un certain point, avant de passiver.

La quantité totale de chlorure dans la solution expérimentale est augmentée de façon progressive par addition de chlorure de potassium. Bien que l'on retrouve ce sel en quantité importante dans les solutions de déposition électrolytique du zinc pur en milieu acide (voir l'annexe I) en tant qu'électrolyte de support, son influence sur la codéposition du NiZn n'a jamais fait l'objet d'une recherche spécifique à ce jour. L'addition progressive de KCl dans la solution expérimentale produit un effet d'abaissement et même de disparition de l'anomalie du nickel pendant la codéposition, sur la gamme de densité de courant étudiée.

CHAPITRE 2

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

2.0 Description

La fabrication d'électrodes de Raney à partir d'alliages de nickel-zinc fabriqués par électrodéposition requiert une série d'expériences qui se divisent en quatre étapes :

- a) la mise au point d'une solution électrolytique qui puisse permettre l'obtention de la codéposition d'alliages de NiZn,
- b) la détermination de la composition des alliages obtenus en fonction de la variation des paramètres expérimentaux par une ou plusieurs méthodes analytiques appropriées,
- c) l'application de méthodes de lixiviation sélective du zinc pour produire une structure poreuse ou rugueuse de nickel pur à partir de l'alliage,
- d) la soumission des alliages lixiviés à des essais de dégagement d'hydrogène dans une solution de KOH 30 % p/p.

La dernière étape permet d'évaluer les propriétés électrocatalytiques du matériau pour le dégagement d'hydrogène (utilisé comme cathode). La mesure de la surtension de dégagement d'hydrogène est évaluée pour une densité de courant de 1000 A/m².

2.1.3 Description de la méthode

La solution expérimentale est versée dans la cellule jusqu'à l'indicateur de niveau. Une anode de nickel pur est placée dans la cellule, du côté plat opposé au côté à angle de 50° . Une plaquette standard qui fait office de cathode (fait en acier doux SAE 1020 de .25 mm d'épaisseur) est placée sur la paroi opposée à celle où est l'anode. Le dépôt d'alliage se fait sur la plaquette.

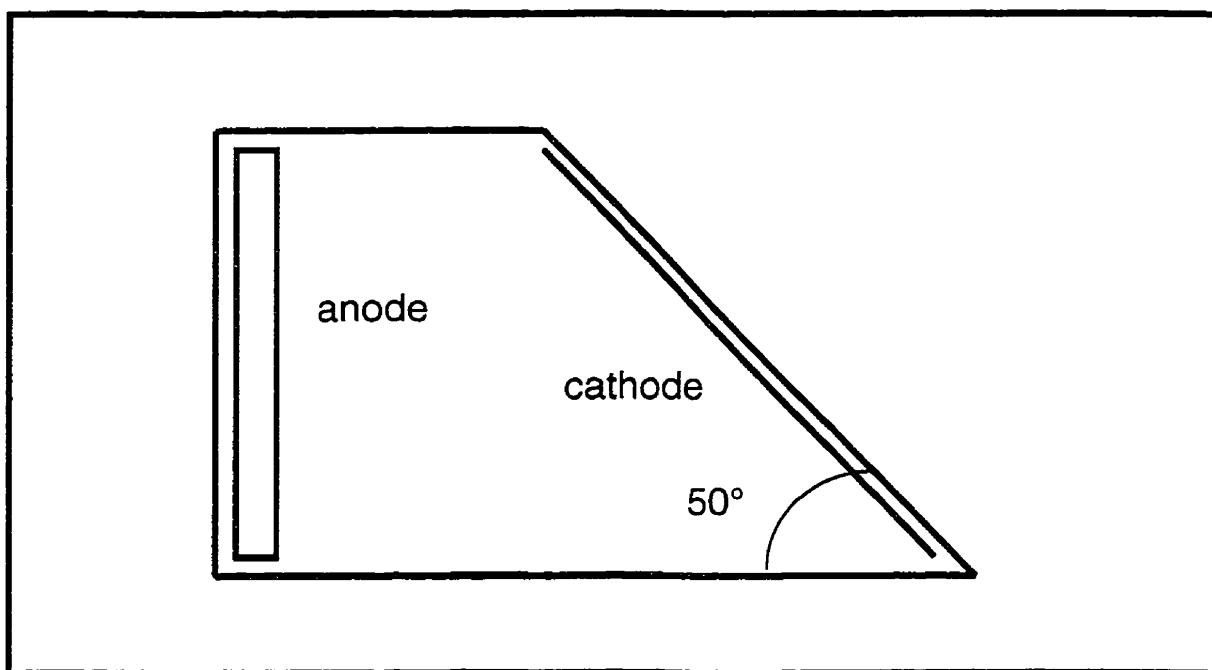


Figure. 2.1: *Vue de haut d'une cellule de Hull de 250 mL.*

2.1.4 Description du montage

La figure 2.2 illustre le montage utilisé pour faire les essais de déposition à l'aide de la cellule de Hull. L'imposition d'un courant constant de 1 A sur la plaquette (dont la surface exacte à plaquer est connue), permet de déterminer la densité de courant en tout point sur la plaquette.

Tableau 2.1 : *Caractéristiques des conditions expérimentales de dépositions d'alliages de NiZn.*

PARAMÈTRES PHYSIQUES

| | |
|-----------------------------|---|
| Distance anode-cathode | : 10 cm (sauf pour cellule de Hull) |
| Agitation mécanique | : 200 tpm |
| Gamme de densité de courant | : 0 à 400 A/m ² |
| Matériau de l'anode | : nickel (avec <.1 % de soufre) |
| Substrats utilisés | : acier 1020 pour la cellule de Hull cuivre ou nickel pour les essais de dégagement d'hydrogène |

DESCRIPTION

- 1 - plaque chauffante avec agitateur magnétique
- 2 - anode de nickel
- 3 - solution expérimentale
- 4 - agitateur
- 5 - cellule de Hull en céramique (250 mL)
- 6 - plaquette pour cellule de Hull (cathode)
- 7 - galvanostat
- 8 - ampère-mètre

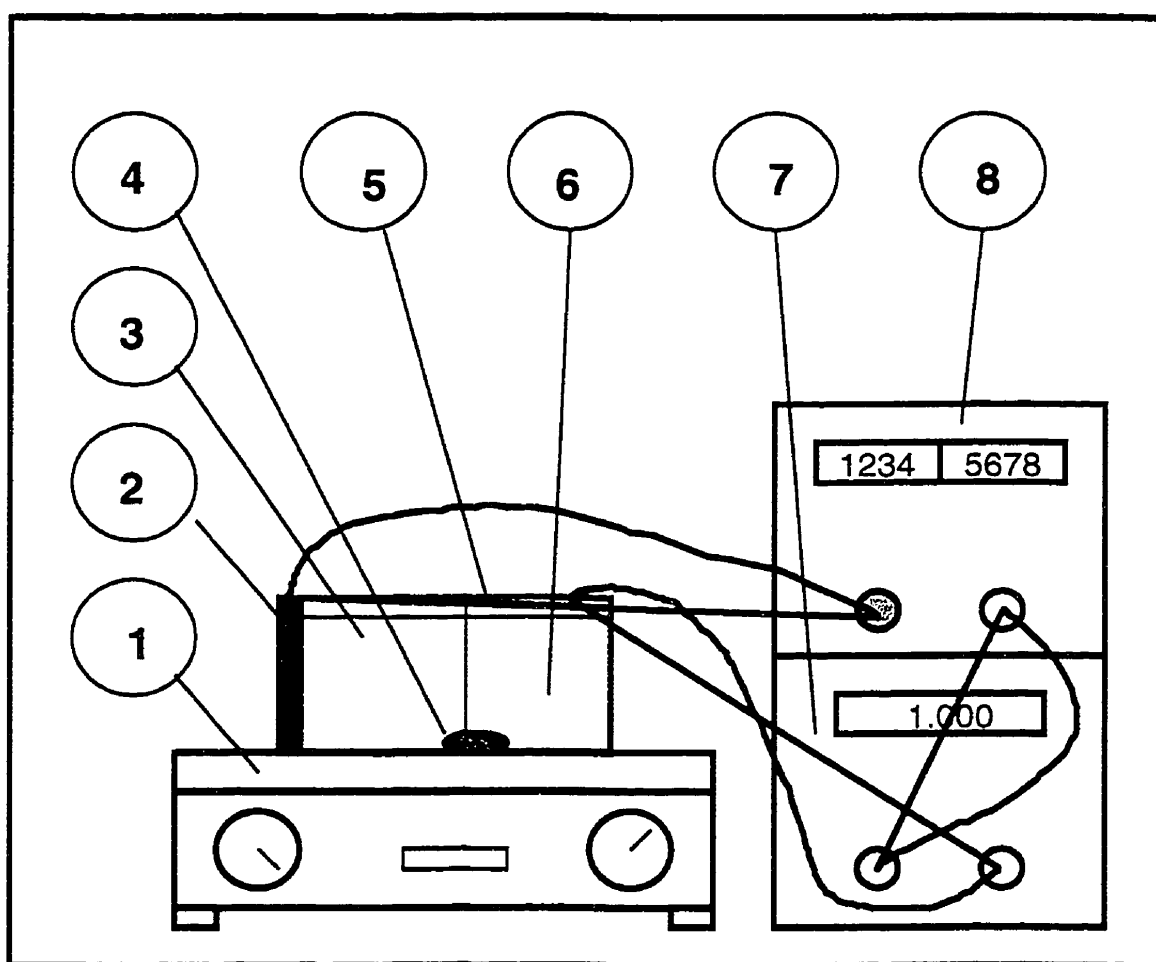


Figure 2.2 : Montage avec cellule de Hull.

La densité de courant locale sur une plaquette de cellule de Hull peut être calculée à partir de l'équation suivante⁵⁹ :

$$S_k = I (5.10 - 5.24 \log x) \quad (13)$$

où S_k représente la densité de courant en un point précis sur la plaquette (d'une cellule de Hull de 250 mL) en A/dm², I est le courant total appliqué sur la plaquette (en ampère) et x est la distance en cm de ce point à partir du bord gauche de la plaquette. D'une façon pratique on utilise une règle spécialement conçue pour obtenir des valeurs de S_k selon le courant total appliqué sur la plaquette.

Pour différentes distances le long d'une ligne horizontale sur la plaquette (pour un courant total appliqué), on obtient des valeurs de densité de courant correspondantes. Le graphique de l'annexe II illustre clairement cette relation, pour des densités de courant qui correspondent à des intensités de courant appliquées dans une cellule variant entre 0 et 10 ampères. L'apparence visuelle d'un dépôt obtenu par cellule de Hull peut être décrit selon un symbolisme standard⁵⁹(voir l'annexe III).

2.1.5 Caractérisation des alliages obtenus par cellule de Hull

La teneur en nickel et en zinc dans un dépôt d'alliage est déterminée par fluorescence-X à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL JSM-6100. Une analyse est faite à chaque centimètre le long d'une ligne horizontale située approximativement au centre d'une plaquette, et correspond aux densités de courant suivantes : 3; 11; 33; 65; 100; 140; 190; 254 et 334 A/m².

Trois plaquettes sont soumises à des conditions de déposition identiques et à la même méthode d'analyse pour fin de reproductibilité. À la lumière des résultats obtenus, les autres dépôts d'alliage sont faits sur des plaquettes de 1 cm² en cuivre ou en nickel.

2.2 Technique de fabrication des alliages

Le traitement de surface préalable des plaquettes de 1 cm² utilisées pour la déposition des alliages, est identique à celui décrit au point 2.1.3, quelque soit la nature du substrat (cuivre ou nickel). Les plaquettes sont ensuite lacquées avec une lacque organique insoluble en milieu aqueux sur la face où est soudé un fil de cuivre de 15 cm de long qui servira dans le branchement électrique lorsque la plaquette servira d'électrode ; l'utilisation de ces petites plaquettes permet leur introduction dans les ballons à cinq tubulures employés pour les essais de dégagement d'hydrogène.

Pour les essais de lixiviation, les plaquettes de cuivre sont substituées par des plaquettes de nickel de même dimension, afin d'éviter qu'une plaquette puisse être attaquée chimiquement par les différentes solutions de lixiviation si celles-ci venaient à dissoudre sélectivement le zinc des alliages jusqu'à l'interface alliage/substrat. Les valeurs de surtensions obtenues pendant les essais de dégagements d'hydrogène seraient également faussées s'il y avait une présence d'un métal autre que le nickel comme constituant d'électrode.

2.2.1 Description du montage pour la fabrication d'alliages

Les dépôts d'alliages sont réalisés à l'aide du même montage que celui illustré à la figure 2.2, à l'exception que la cellule de Hull est substituée par un b cher de 2L contenant la solution expérimentale. Trois plaquettes de 1 cm² sont utilisées pour chaque essai de déposition pour assurer la reproductibilité des résultats. La surface de l'anode est d'environ 10 cm²). Le temps de déposition est mesuré à l'aide d'un chronomètre modèle CGA.   la fin de chaque essai, les plaquettes sont rincées à l'eau distillée puis séchées et conservées dans un dessiccateur en attendant d'être soumise aux essais de dégagement d'hydrogène.

2.2.2 Caractérisation des dépôts d'alliages

Les dépôts fabriqués à partir de la solution expérimentale sont caractérisés pour en évaluer les propriétés suivantes :

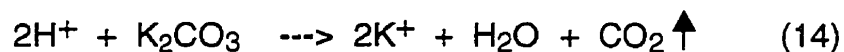
- a) morphologie de la surface en fonction de l'épaisseur et de la teneur en Ni,
- b)  paisseur en fonction du temps d'électrodéposition,
- c) propriétés électrocatalytiques,
- d)  valuation du facteur de rugosité de la surface de l'alliage lixiv .

Les alliages de NiZn étudiés ont été obtenus en appliquant une densité de courant de 25 ; 50 ; 100 ; 200, et de 400 A/m², sur trois plaquettes par essai. Chaque paramètre étudié nécessite cinq mesures pour une densité de courant choisie, pour un total de 25 données par paramètre sélectionné.

Les paramètres sélectionnés sont les suivants :

- a) la température,
- b) le pH,
- c) la concentration en acide borique,
- d) la concentration en chlorure de potassium,
- e) la concentration en zinc (dans l'électrolyte).

La variation du pH est faite par addition de HCl 40 % v/v (pour son abaissement), et par addition de K_2CO_3 en poudre (pour son augmentation). Ces produits n'introduisent pas d'espèces ioniques différentes dans la solution expérimentale. L'ajout du carbonate de potassium produit du CO_2 par neutralisation de l'acidité de la solution, selon l'équation suivante :



Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Corning modèle 1200. L'appareil est préalablement calibré avec des solutions-tampon fraîches de pH 4.00 et 7.00.

2.2.3 Méthode de détermination du rendement faradique dans les dépôts d'alliage de NiZn

Une évaluation du rendement faradique est faite pour chaque série d'expériences. En connaissant la quantité de nickel et de zinc pour chaque alliage en fonction de la densité de courant, à l'aide de l'utilisation de la cellule de Hull, il est possible de

calculer le rendement faradique de la codéposition de NiZn à l'aide de l'équation suivante¹² :

$$R_f = \frac{26.8 \times P \times 100 \%}{[(\% \text{ Ni} \times 29.36) + (\% \text{ Zn} \times 32.69)] I_a S t} \quad (15)$$

où P représente la masse totale de l'alliage déposé (en gramme), %Ni et % Zn correspondent respectivement au pourcentage de nickel et de zinc dans l'alliage pour une densité de courant I_a appliquée (en A/cm²), S est la surface du support cathodique sur lequel se fait la codéposition (en cm²) et t est le temps de codéposition (en heures). La valeur expérimentale de la masse d'un alliage est obtenue en pesant une plaquette avant et après la période de déposition. Les pesées se font à l'aide d'une balance analytique de précision Mettler modèle H43 .

2.3 Morphologie des dépôts d'alliages

La forme sous laquelle se présente les dépôts d'alliage est observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage, muni d'une caméra Olympus PGM 2. Les grossissements choisis sont de 200X et 400X. L'épaisseur des dépôts est déterminée à partir de coupes métallographiques. Les plaquettes sont coupées en leur centre à l'aide d'une lame à diamant. Les sections sont ensuite mises dans des moules de polissage et fixées à l'aide d'une résine à base d'époxy. Elles sont ensuite polies sur une polisseuse de marque Leco vari-Pol modèle VP-50, et passées sur papiers 240, 320, 400 et 600 grit. Le polissage est complété sur des tapis de feutres sur lesquels des pâtes de diamants de 6 puis de 1 micron sont ajoutées.

2.4 Essais de dégagement d'hydrogène

Les propriétés électrocatalytiques de tous les alliages fabriqués sont étudiés pour le dégagement d'hydrogène en milieu alcalin, en évaluant leur surtension cathodique à 1000 A/m^2 . Les alliages sont utilisés comme cathode après avoir été lixiviés.

2.4.1 Méthodes de lixiviation

Afin d'évaluer la performance de l'attaque chimique des alliages de NiZn, quelques solutions de lixiviation pour dissoudre sélectivement le zinc des alliages sans attaquer le nickel, ont été testées. Ces solutions sont les suivantes :

- a) hydroxyde de potassium^{46,49,50} (KOH), 300 g/L, de 20 à 70 °C
- b) solution de nitrate d'ammonium⁶¹ (NH_4NO_3), 120 g/L, à 20-25 °C
- c) solution composée d'acide citrique⁶⁴ ($\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{CO}_2\text{H}$), 50 g/L et d'hydroxyde de sodium, 5 g/L à pH : 3.0 à 25 °C ; les alliages sont soumis à des tensions anodiques variant entre 5 et 7 volts.

Les essais de lixiviation sont faits dans des béchers de 200 mL contenant 150 mL de solutions ; les plaquettes sur lesquelles se trouvent les dépôts d'alliage y sont immergées pour des périodes de temps fixes. Elles sont ensuite rincées, séchées puis observées au microscope. Toutes les plaquettes qui sont utilisées comme substrat pour les essais de lixiviation sont constituées de nickel pur.

2.4.2 Description du montage pour le dégagement d'hydrogène

Tel que mentionné au point 2.2.2, les propriétés électrocatalytiques des alliages lixiviés sont déterminées à partir de courbes de polarisation. Ces courbes sont obtenues à l'aide du montage illustré par la figure 2.3.

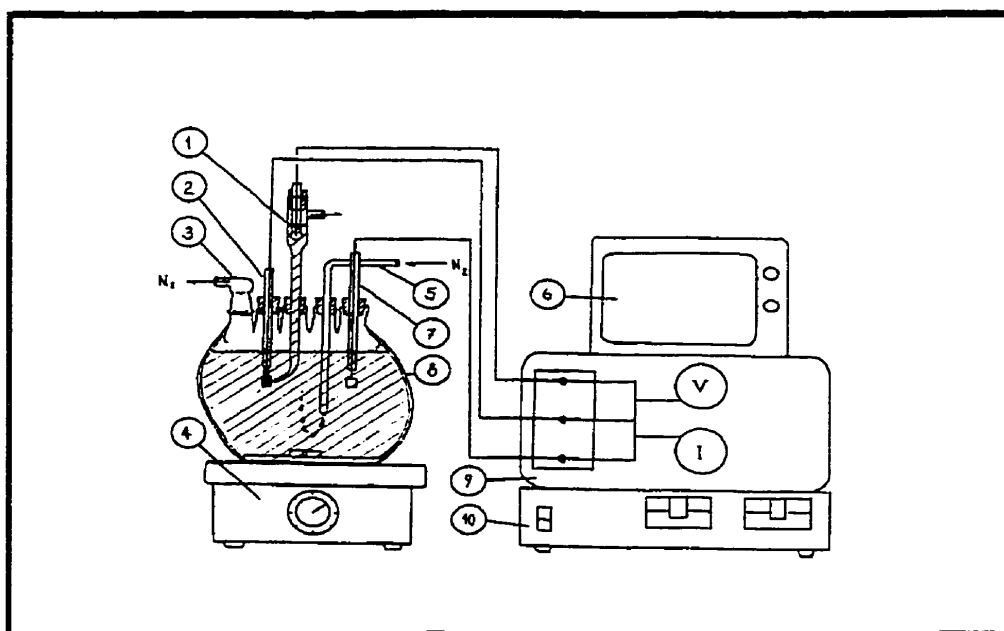


Figure 2.3 : Montage utilisé pour le dégagement d'hydrogène.

DESCRIPTION

- 1 - électrode de référence (ECS) dans un capillaire de Luggin
- 2 - électrode-test
- 3 - sortie d'azote
- 4 - plaque pour l'agitation magnétique
- 5 - entrée d'azote
- 6 - écran cathodique
- 7 - électrode auxiliaire (anode) de platine platiné
- 8 - ballon de 500 mL à 5 tubulures, contenant une solution de KOH 30 % p/p
- 9 - potentiostat Princeton modèle 273
- 10- ordinateur couplé au potentiostat

Les dépôts d'alliage sont préalablement nettoyés à l'acétone avant leur introduction dans le ballon à cinq tubulures utilisé pour les expériences. Un potentiostat de marque Princeton modèle 273, couplé à un ordinateur utilisant le logiciel Princeton M342 permet l'obtention de courbes de polarisation.

Le ballon à cinq tubulures est rempli avec environ 350 mL de solution de KOH 30 % p/p. L'agitation de la solution est assurée par un barreau magnétique. Les électrodes sont introduites par les tubulures. À l'aide d'une poire, la solution de KOH est pompée dans le capillaire de Luggin jusqu'à ce qu'elle touche l'électrode de référence. Le bout inférieur du capillaire est placé tout prêt de l'électrode-test afin de minimiser la chute ohmique lorsque le courant est imposé entre l'anode et l'électrode-test. La distance entre le bout du capillaire et l'électrode-test est d'environ 1 mm .

Avant le début de chaque expérience, un barbotage à l'azote est effectué dans la solution afin de la désoxygéner. Le barbotage dure environ 30 minutes. L'électrode auxiliaire (anode) est constituée de platine platiné et possède une surface de 4 cm². Après la période de barbotage à l'azote le système est mis en opération en effectuant la liaison entre le potentiostat et l'ordinateur ; les électrodes sont reliées au potentiostat . Le voltage est mesuré entre l'électrode-test et l'électrode de référence alors que le courant est mesuré entre l'électrode-test et l'électrode auxiliaire. Le dégagement d'hydrogène à la surface de l'électrode-test débute dès que le système est mis en marche.

Chaque électrode-test est soumise à au moins trois essais de dégagements d'hydrogène pour vérifier la reproductibilité des résultats. Les balayages sont exécutés en mode potentiodynamique à raison de 5 mV/sec, à partir du potentiel

réversible de dégagement de l'hydrogène sur les électrodes jusqu'à environ -2,000 mV par rapport à celui-ci. Les balayages se font cathodiquement uniquement pour éviter d'endommager les électrodes-test : les alliages de NiZn se dissolvent si une densité de courant anodique importante leur est imposée.

Les paramètres analysés à partir des courbes de polarisation sont :

- a) les surtensions cathodiques à 1000 A/m² (mV),
- b) les pentes de Tafel (mV/décade),
- c) la densité de courant au potentiel de -1,500 mV, vs $E_{\text{rev}} \text{H}_2$.

Un exemple de courbe de polarisation que l'on peut obtenir à partir du logiciel M342 est donné à l'annexe V. Les surtensions d'hydrogène sont évaluées à 1000 A/m² pour les différents alliages fabriqués par électrodéposition à partir d'électrodes-test ayant une surface apparente de 1 cm².

2.5 Évaluation du facteur de rugosité des électrodes par la méthode d'impédance CA

Les alliages lixiviés, utilisés comme cathode lors des dégagements d'hydrogène ont une surface réelle supérieure à leur surface apparente. L'évaluation du facteur de rugosité permet d'estimer quantitativement la surface des électrodes, en les comparant entre-elles, par la méthode d'impédance CA. En interprétant les courbes de Nyquist obtenues pendant des essais de dégagement d'hydrogène, on peut évaluer le facteur de rugosité relatif de la surface des alliages lixiviés³⁴.

Le montage utilisé pour appliquer la méthode d'impédance CA est semblable à celui illustré à la figure 2.3 ; à ce montage est ajouté un générateur de fréquence dans le circuit. L'appareil utilisé est un Princeton Analyser modèle 5208. Ce dernier est relié au potentiostat. Une courbe de Nyquist est obtenue en faisant un dégagement d'hydrogène à la surface de l'électrode-test. Un exemple de courbe de Nyquist apparaît à l'annexe VI. Le facteur de rugosité est évalué pour tous les alliages lixiviés.

CHAPITRE 3

RÉSULTATS

L'ensemble des résultats expérimentaux se présente en quatre volets distincts, qui portent sur :

- a) la mise au point de la solution électrolytique qui permet d'obtenir des alliages de nickel-zinc ayant différentes teneurs de l'un et l'autre métal,
- b) l'influence de la variation des paramètres physico-chimiques de la solution expérimentale sur la fabrication d'alliages de NiZn ayant différentes teneurs en nickel, en fonction de la densité de courant,
- c) l'efficacité des méthodes de lixiviation utilisées pour obtenir des dépôts de nickel poreux ou rugueux (de type Raney), afin de les utiliser comme électrodes,
- d) les propriétés électrocatalytiques des électrodes de nickel obtenues par lixiviation sélective du zinc à partir des alliages de NiZn, pour la production d'hydrogène.

La surtension pour le dégagement d'hydrogène en milieu alcalin (KOH 30 % p/p), est évaluée pour une densité de courant pratique de 1000A/m^2 .

3.0 Caractérisation de la codéposition du NiZn en fonction de la densité de courant à l'aide de la cellule de Hull.

Les premiers essais relatifs à la caractérisation des dépôts d'alliage ont été faits à partir de plaquettes utilisées dans une cellule de Hull. En appliquant un courant total de 1 ampère pour déposer le nickel-zinc, on obtient un revêtement sur une plage de densités de courant qui s'étend de 0 à 450 A/m². Les analyses faites au MEB révèlent que la densité de courant de transition se situe à 40 A/m², et qu'à environ 130 A/m², on obtient un alliage de NiZn de 1:1 en pourcentage atome. On observe une morphologie de surface identique quelque soit la densité de courant appliquée, à partir d'une épaisseur de 0,05 mm (voir le point 3.5.1.1). La photo 3.1, prise avec un grossissement de 200X offre une image caractéristique des alliages de NiZn obtenus avec la méthode expérimentale.

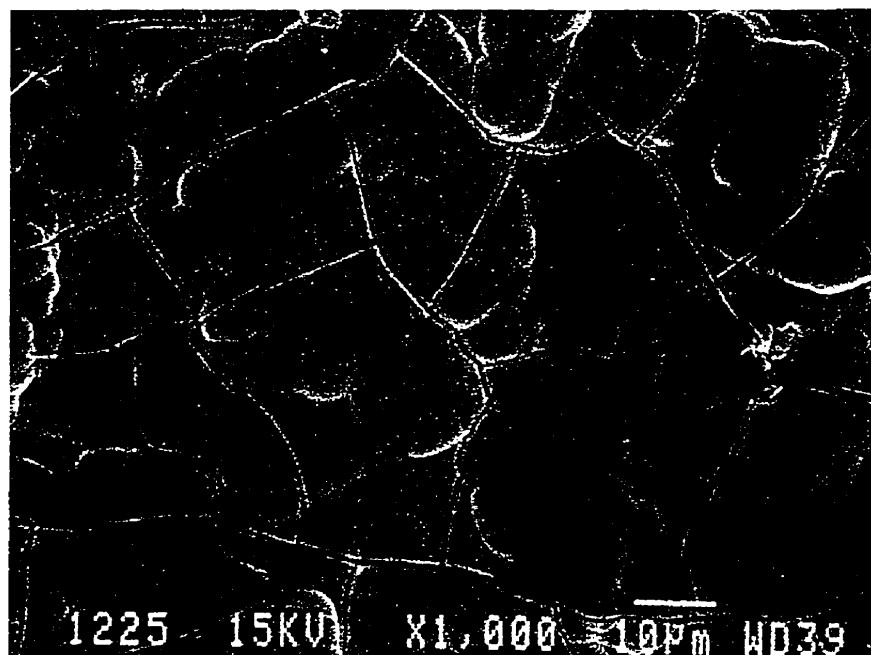


Photo 3.1 : Morphologie de surface des alliages de NiZn.

Cette morphologie de surface est dite "botryoidale", c'est à dire qu'elle ressemble à un amas de nodules sphériques. Cette forme est caractéristique de certains minéraux, comme l'hématite (Fe_2O_3) par exemple⁶³. Cette structure particulière qui se forme à partir d'une certaine épaisseur du dépôt, au cours du processus d'électrocrystallisation⁶² et de formation des grains de NiZn, revêt une importance inespérée en rapport avec le but recherché dans la fabrication d'électrode : en effet, cette agglomération de nodules métalliques offre déjà une grande surface réelle par rapport à la surface apparente géométrique.

Cette morphologie nodulaire n'a pas été observée pour des dépôts d'alliages de NiZn, de zinc ou de nickel pur obtenus par électrodéposition dans d'autres études. Il appert alors qu'il s'agit d'une propriété inhérente à ces alliages fabriqués à partir de la solution expérimentale. Il fut démontré au cours des expériences faites à partir de cette solution, que la forme caractéristique des alliages de NiZn est indépendante de la variation des paramètres physico-chimiques pendant la déposition.

3.1 Relation entre la densité de courant et le pourcentage en atome de nickel et de zinc dans les alliages obtenus par électrodéposition

Les dépôts d'alliages obtenus par électrodéposition sur des plaquettes de cellule de Hull sont analysés par microscopie électronique à balayage. Étant donné que la plaquette a 10 cm de large, pour chaque cm de distance le long d'une droite

La figure 3.1 représente les données du tableau 3.1. Les courbes ont été tracées par extrapolation et s'approche au mieux des résultats expérimentaux. Ces résultats mettent en lumière l'influence de la variation de la densité de courant sur la teneur en nickel et en zinc des alliages obtenus par codéposition électrolytique. À partir des expériences préliminaires faites à l'aide de la cellule de Hull, on obtient des résultats qui permettent de tirer les observations suivantes :

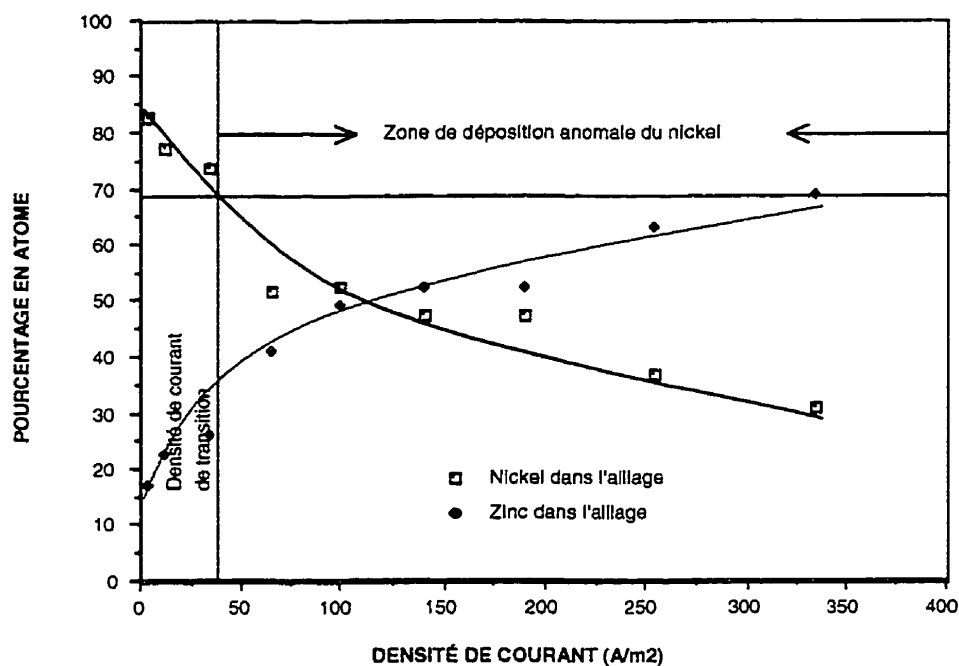


Figure 3.1 : Relation entre le pourcentage de nickel et de zinc dans les alliages électrodéposés en fonction de la densité de courant.

- a) il n'y a pas de changements abruptes dans la variation de la composition des métaux qui constituent les alliages électrodéposés entre 0 à 350 A/m²,
- b) le nickel codépose de façon anormale à partir d'une densité de courant de 35 A/m² et plus, aux conditions expérimentales initiales,
- c) la densité de courant de transition est de 40 A/m² ; elle n'est pas au centre d'une inflexion, telle qu'illustrée à la figure 1.2,
- d) aux conditions expérimentales initiales, le pourcentage maximum de la teneur en nickel dans l'alliage est de 85 % environ, et ne s'obtient qu'à une densité de courant théorique pratiquement nulle, alors que le pourcentage minimum qui est d'environ 30 % s'obtient vers 340 A/m²,
- e) le ratio 1:1 Ni:Zn dans un alliage est possible avec une densité de courant de 130 A/m².

Partant du principe qu'une électrode doit se tenir mécaniquement, un alliage de NiZn avec 30 % ou moins en nickel risque de se décomposer pendant la lixiviation, ou sinon, de manquer de solidité. Il est donc sans intérêt de faire varier les paramètres physiques ou chimiques inhérents à la solution expérimentale pour obtenir une basse teneur en nickel. De même, étant donné que l'on désire une électrode squelette de très grande surface, il devient également sans intérêt de fabriquer des alliages dont la teneur en nickel est supérieure à 80 %.

- a) la température de la solution,
- b) le pH de la solution,
- c) la concentration en acide borique,
- d) la concentration en chlorure de potassium (associé aux chlorures totaux),
- e) la concentration en chlorure de zinc.

Les effets de la variation de ces paramètres ont été étudiés à partir d'analyses par fluorescence-X faites au MEB, sur des plaquettes de cuivre de 1 cm² recouvertes avec des alliages électrodéposés aux densités de courant de : 12.5; 40; 105; 215 et 430 A/m². Ces valeurs ont été choisies à partir du graphique de la figure 3.1, dans les zones situées avant la densité de courant de transition, autour de la densité de courant de transition, et au-delà de la dernière zone.

3.2.1 Effet de la variation de la température sur la teneur en nickel des alliages

La figure 3.2 illustre l'effet de la variation de la température sur la codéposition du NiZn. Les résultats expérimentaux sont comparables à ceux obtenus par d'autres auteurs^{18,26,50}.

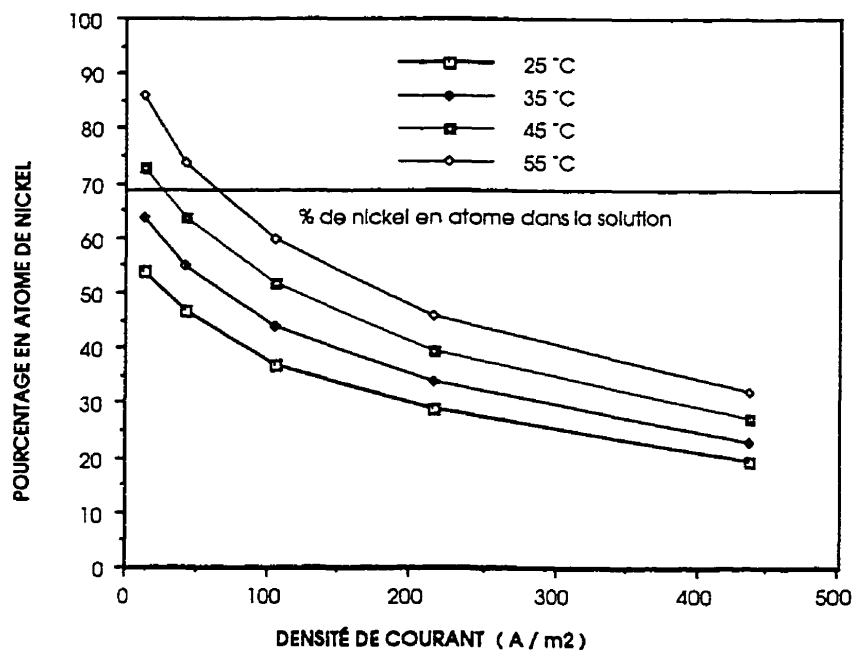


Figure 3.2 : *Effet de la température sur la teneur en nickel des alliages.*

L'augmentation de la température favorise la déposition du métal le plus noble de la solution électrolytique, en l'occurrence le nickel, par effet cinétique et par l'amélioration du transport de masse. On observe qu'à température plus basse, on a besoin d'appliquer une plus faible densité de courant pour obtenir une teneur en nickel donné. De prime abord ceci peut représenter une économie d'énergie, mais cela peut-être fait au détriment de la vitesse de déposition d'un alliage donné. On remarque également qu'en deça de 40 °C environ, le nickel ne peut déposer que d'une façon anormale. De plus, la densité de courant de transition augmente avec la température.

3.2.2 Effet de la variation du pH sur la teneur en nickel des alliages

Pour une température expérimentale de 45 °C, une variation de pH se situant entre 3.0 et 5.0 ne change pas de façon significative la teneur en nickel des alliages, sur la plage de densité de courant étudiée. Par contre à pH 2.0 et moins, les dépôts d'alliages deviennent noirs, dû à la formation d'un précipité constitué d'hydroxyde de zinc et de nickel. Il n'est également pas possible de faire augmenter le pH de la solution expérimentale au delà de 5.5 avec une base de carbonate de potassium sans que celui-ci ne précipite. L'effet de la variation du pH est donc très limité. Une explication générale est exposée au point suivant.

3.2.3 Effet de la variation de l'acide borique sur la teneur en nickel des alliages

Le rôle de l'acide borique dans les électrolytes de placage est d'empêcher que d'importantes fluctuations de pH de la solution ne se produisent. C'est ce qui explique en bonne partie la variation peu significative de la teneur en nickel des alliages de NiZn sur la gamme de pH de 2.0 à 5.5, telle que décrite à la section précédente. La variation de la concentration en acide borique produit néanmoins un effet marqué sur la codéposition du nickel et du zinc. La figure 3.3 montre très nettement la variation de la teneur en nickel dans les alliages en fonction de la concentration de l'acide borique dans la solution expérimentale. On voit que plus cette concentration est importante, plus la teneur en nickel dans les alliages l'est également. Il est possible que la présence d'acide borique affecte la cinétique de déposition du zinc. En sens inverse, une concentration aussi faible que 20 g/L en acide borique fait chuter la quantité de nickel dans un alliage aussi bas que 10 % avec une densité de courant qui gravite autour de 430 A/m².

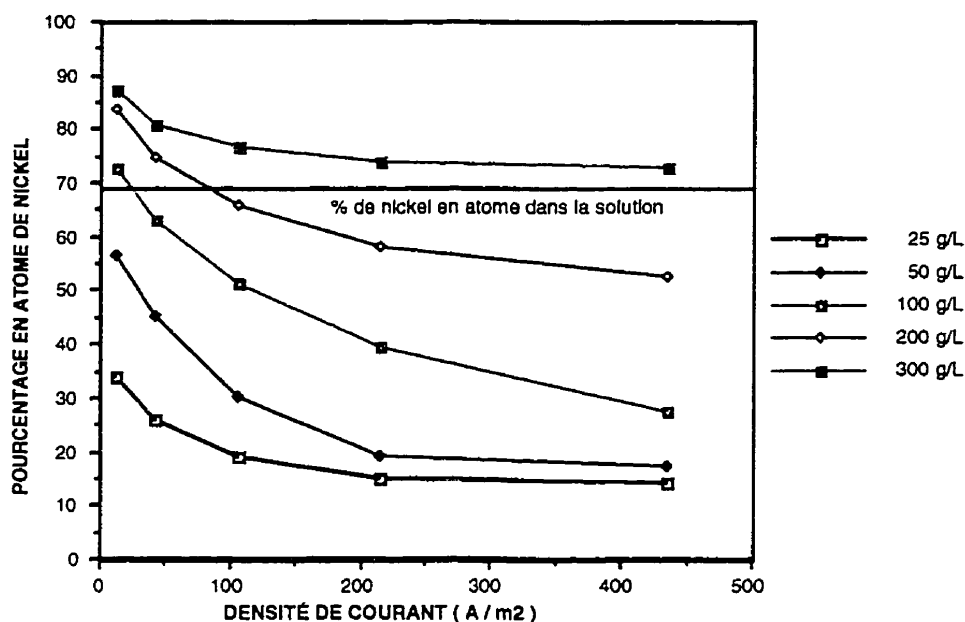


Figure 3.4 : Effet de la concentration du chlorure de potassium sur la teneur en nickel des alliages.

Ce phénomène est expliqué partiellement par le fait que les ions chlorure complexent davantage les ions de zinc que les ions de nickel. La charge négative globale de l'ion complexe $Zn(Cl)_n^-$ rend plus difficile son transfert de charge à la double-couche que l'ion complexe de nickel, favorisant ainsi la déposition du nickel par réduction sur le substrat³⁸. L'atténuation des courbes de concentration du KCl est également plus grande que pour la variation des autres paramètres constituant la solution expérimentale. Chose certaine, l'atténuation de l'anomalie coïncide avec le début de la saturation en chlorure de potassium qui se situe à 320 g/L, à 45 °C.

3.2.5 Effet de la variation de la concentration du zinc dans la solution expérimentale sur la teneur en zinc des alliages

À l'instar des autres figures, la figure 3.5 montre la variation du zinc, et non du nickel, dans les alliages, en fonction de la concentration du zinc dans la solution, et de la densité de courant. Ces résultats ont été obtenus en augmentant progressivement la concentration du chlorure de zinc dans une solution expérimentale initialement dépourvue de zinc.

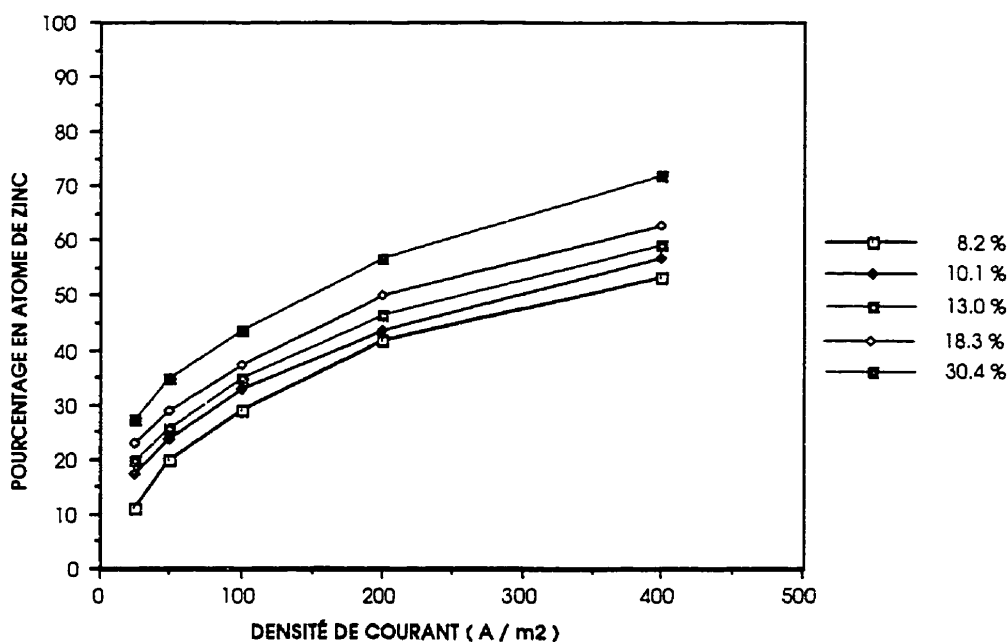


Figure 3.5 : Effet de l'augmentation du zinc dans l'électrolyte sur la teneur en zinc des alliages.

Cette versatilité de la solution expérimentale permet toute une plage d'ajustements qui font en sorte que l'on peut obtenir un alliage spécifique, de la façon la plus économique qui soit.

Tableau 3.2 : Résumé des effets de variations des paramètres inhérents à la solution expérimentale sur la teneur en nickel des alliages.

| Augmentation du paramètre | Effet sur la teneur en nickel |
|----------------------------------|--------------------------------------|
| densité de courant | diminution |
| température | augmentation |
| acide borique | augmentation |
| chlorure de potassium | augmentation |
| chlorure de zinc | diminution |

3.4 Fabrication d'électrodes de nickel de type Raney, à partir d'une codéposition d'alliage de NiZn

Les résultats d'expériences prouvent qu'il est possible d'obtenir une gamme d'alliages de NiZn ayant une teneur en nickel convenable pour la fabrication d'électrode de nickel pur après une lixiviation du zinc éventuellement possible, à partir de la solution expérimentale, aux conditions initiales, uniquement en faisant

varier la densité de courant. Cette méthode (par variation de la densité du courant), est très pratique, et surtout, efficace. Les dépôts d'alliages, dont l'épaisseur moyenne est de 50 μm , sont électroplaqués sur de petites plaquettes de cuivre de 1 cm^2 ; la même quantité de coulombs est maintenue constante pour chaque essai. Le rendement faradique de la codéposition oscille autour de 90 %, quelque soit la densité de courant, ou la variation d'un paramètre physico-chimique de la solution expérimentale.

3.5 Description des paramètres de caractérisation et des propriétés des alliages de NiZn obtenus par électrodéposition

Les paramètres et propriétés des alliages qui sont décrits dans les prochaines sections, sont les suivantes :

- a) morphologie de surface (avant et après lixiviation),
- b) performance électrocatalytique pour le dégagement d'hydrogène (après lixiviation),

- i] surtension cathodique à 1000A/m²,

- ii] pente de Tafel,

- iii] densité de courant cathodique à -1,500 mV, vs ECS.

- c) facteur de rugosité (évaluation de la surface active totale).

3.5.1 Évaluation micrographique des dépôts d'alliage

3.5.1.1 Évaluation de la morphologie de surface des alliages en fonction de l'épaisseur du dépôt

Les dépôts d'alliages obtenus à l'aide de la cellule de Hull ont révélé que quelque soit la teneur en nickel dans les alliages, la morphologie de la surface est identique : elle est botryoïdale. Cette forme particulière à ces alliages commence à apparaître alors que le dépôt est d'environ 50 μm d'épais. Au delà de cette épaisseur, les nodules métalliques se joignent pour couvrir finalement toute la surface du revêtement. Les photos 3.2 à 3.5 illustrent la croissance progressive des nodules en fonction de l'épaisseur, de 0,03 mm à 0,08 mm ; les dépôts de NiZn que montrent ces photos ont été obtenus à une densité de courant de 130 A/m^2 , correspondant à un rapport Ni/Zn de 1/1.

3.5.1.2 Évaluation métallographique des alliages en fonction de la teneur en nickel des alliages

Cinq alliages ayant différentes teneurs en nickel et en zinc ont été fabriqués à partir de la solution expérimentale aux densités de courant suivantes : 25, 50, 100, 200 et 400 A/m^2 . Pour une épaisseur moyenne de 50 μm , il faut 16 heures de déposition pour atteindre une couche de cette importance à 25 A/m^2 , alors qu'à 400 A/m^2 une heure seulement suffit.

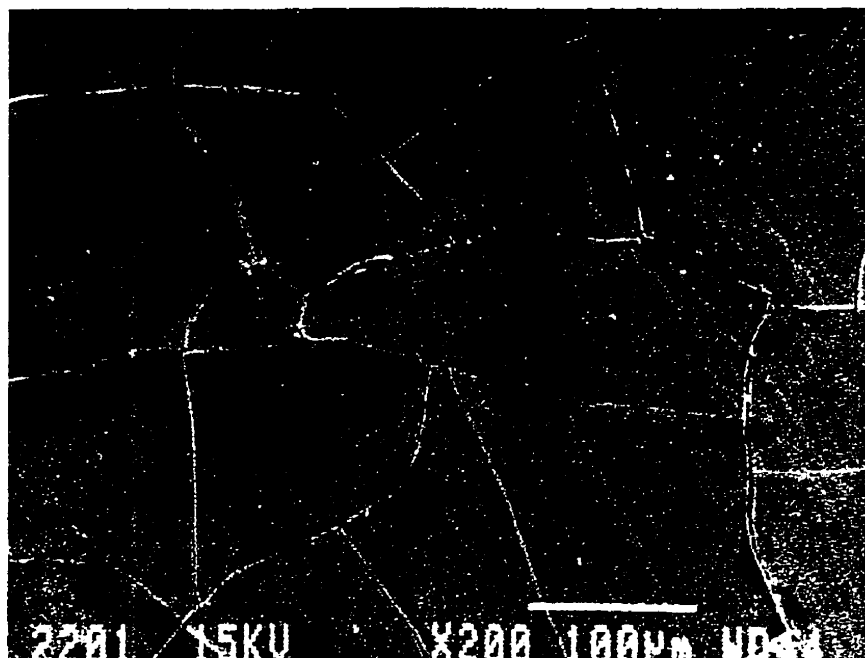


Photo 3.2 : Morphologie de surface des alliages de NiZn à 0,03 mm d'épaisseur.

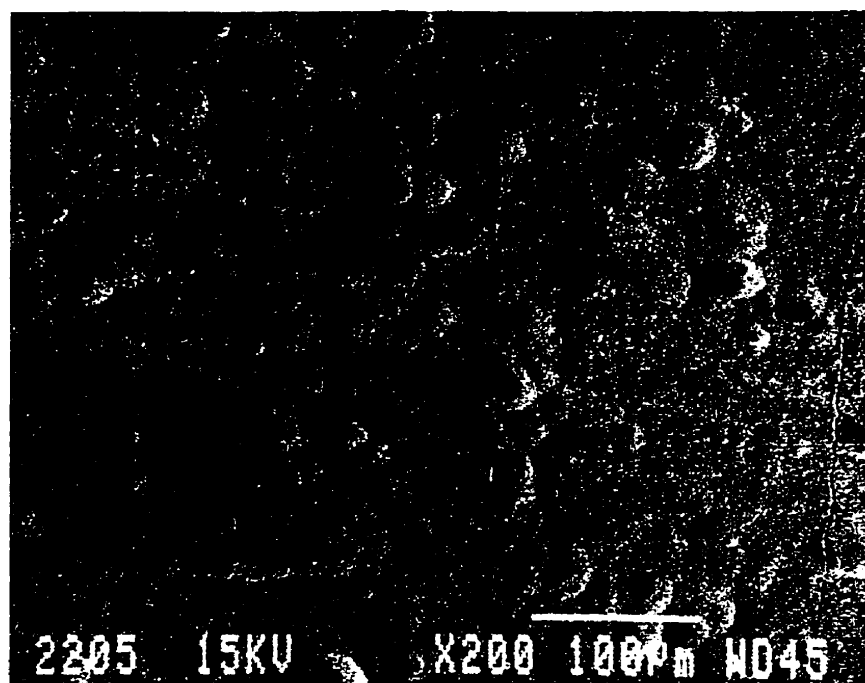


Photo 3.3 : Morphologie de surface des alliages de NiZn à 0,05 mm d'épaisseur.

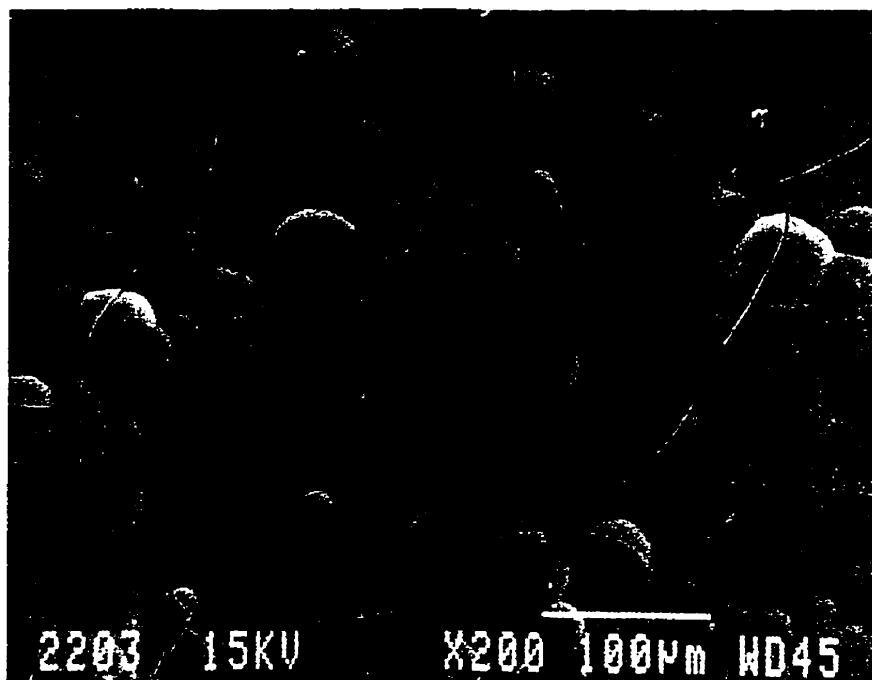


Photo 3.4 : Morphologie de surface des alliages de NiZn à 0,08 mm d'épaisseur.

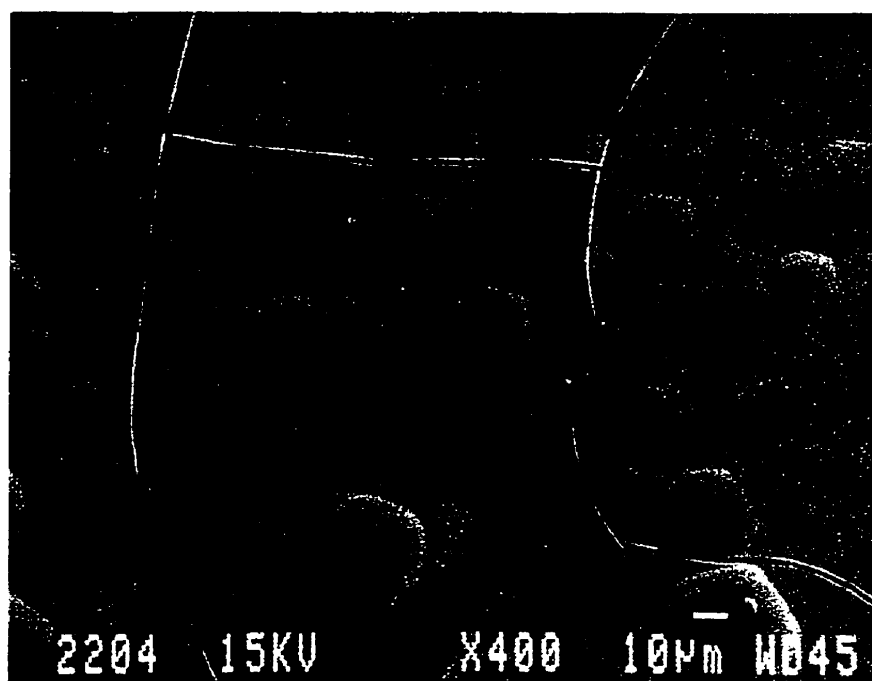


Photo 3.5 : Grossissement de la photo 3.4 à 400X.

Les photos 3.6 à 3.11 montrent les coupes métallographiques des alliages obtenus aux densités de courant choisies. On remarque la surface nodulaire du revêtement sur chaque photo.

3.5.2 Évaluation de l'efficacité des méthodes de lixiviation des alliages de NiZn

Avant de procéder aux essais de dégagement d'hydrogène sur des électrodes de nickel pur, il est nécessaire de lixivier sélectivement et adéquatement la teneur en zinc des alliages de NiZn. Trois méthodes de lixiviation ont été étudiées, en terme d'efficacité :

- a) une immersion dans une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) 30 %,
- b) une immersion dans une solution de nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) 120 g/L,
- c) une lixiviation assistée (donc avec l'application d'une tension anodique) dans une solution composée d'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 50 g/L et d'hydroxyde de sodium (NaOH), 5 g/L.

Les alliages testés ont une teneur en nickel de 75, 65, 55, 45 et 35 %, et ont été fabriqués selon la solution expérimentale, sur des petites plaquettes de nickel de 1 cm^2 . Les pourcentages de nickel ont été obtenus en appliquant la densité de courant appropriée, déterminée à partir de la figure 3.1. L'épaisseur des dépôts est de $50 \mu\text{m}$.

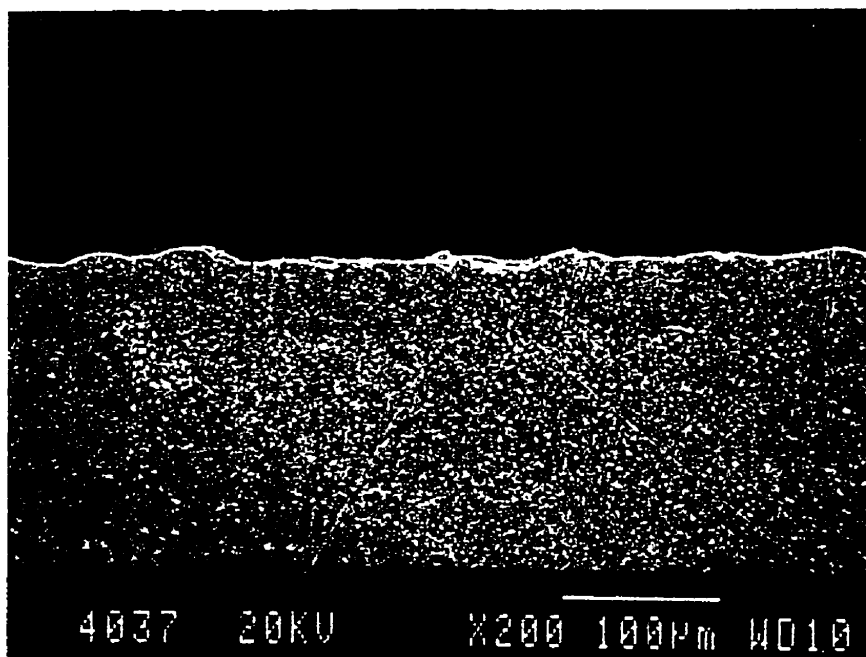


Photo 3.6 : Coupe métallographique d'un alliage de NiZn obtenu à 25 A/m².

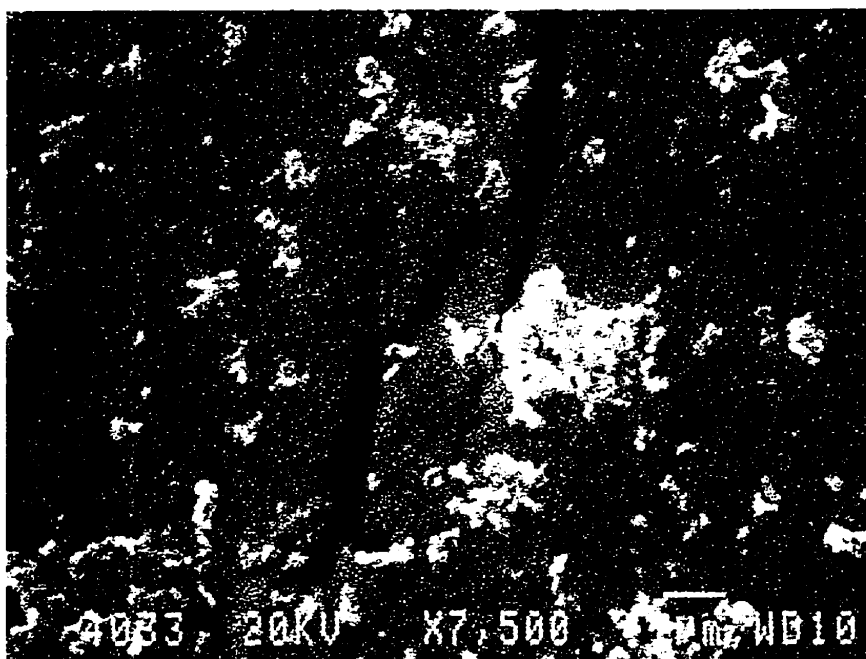


Photo 3.7 : Revêtement de NiZn vu en coupe à 7,500X.

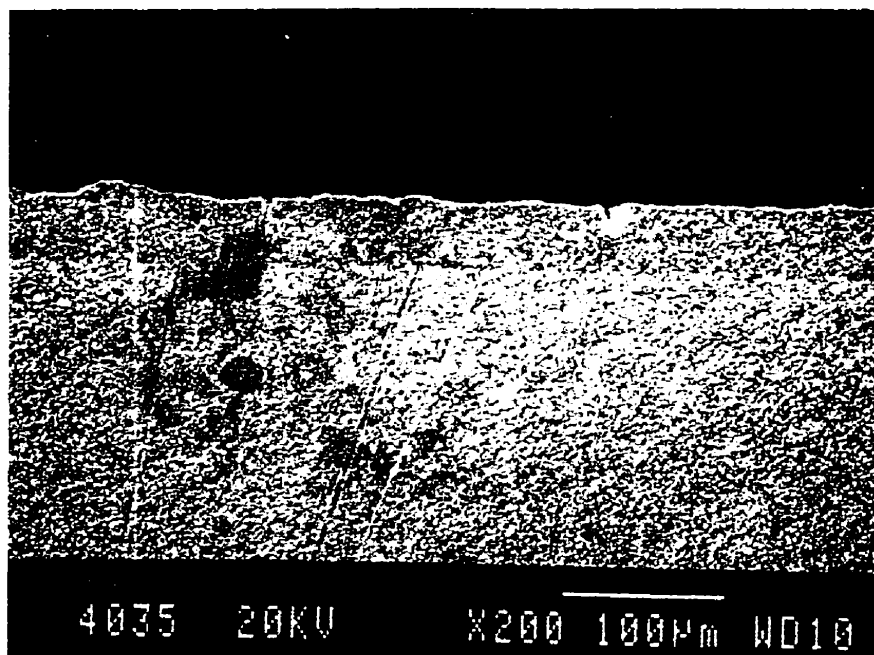


Photo 3.10 : Coupe métallographique d'un alliage de NiZn obtenu à 200 A/m².

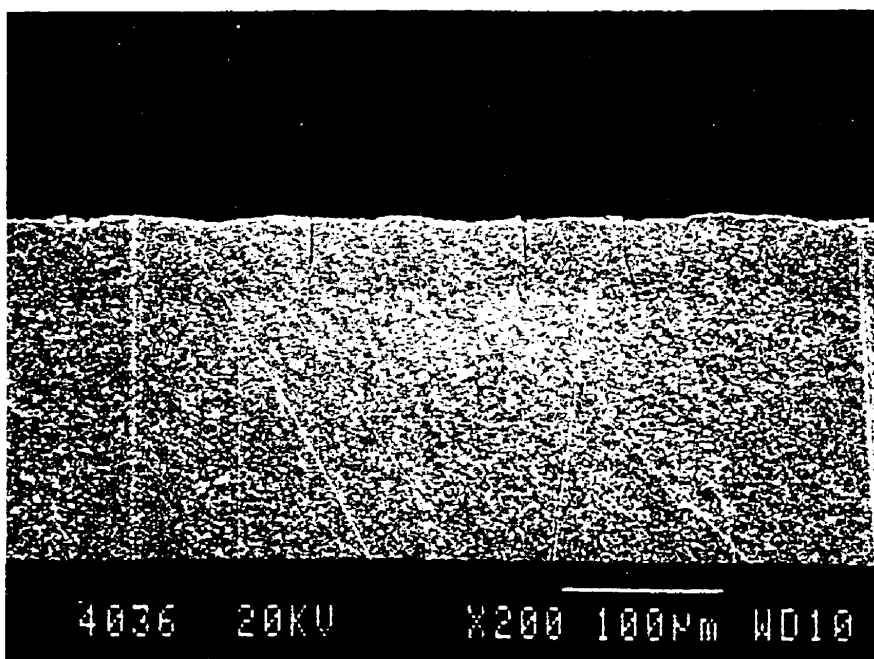


Photo 3.11 : Coupe métallographique d'un alliage de NiZn obtenu à 400 A/m².

3.5.2.1 Résultats obtenus avec le KOH 30 %

Cette solution fortement alcaline est largement utilisée pour la lixiviation d'alliages de nickel et d'aluminium, ou de zinc. L'utilisation de cette méthode est très documentée^{23,37,46,49}. Les alliages dont la teneur en nickel varie de 55 à 75 % sont chimiquement altérés par cette solution, sans toutefois devenir très poreux pour autant (voir photo 3.12 pour l'alliage 65:35, Ni:Zn). Une explication de ce qui se produit s'apparente au phénomène de dissolution superficielle suivie d'une passivation⁶⁸. La figure 3.6 en illustre le processus par étapes.

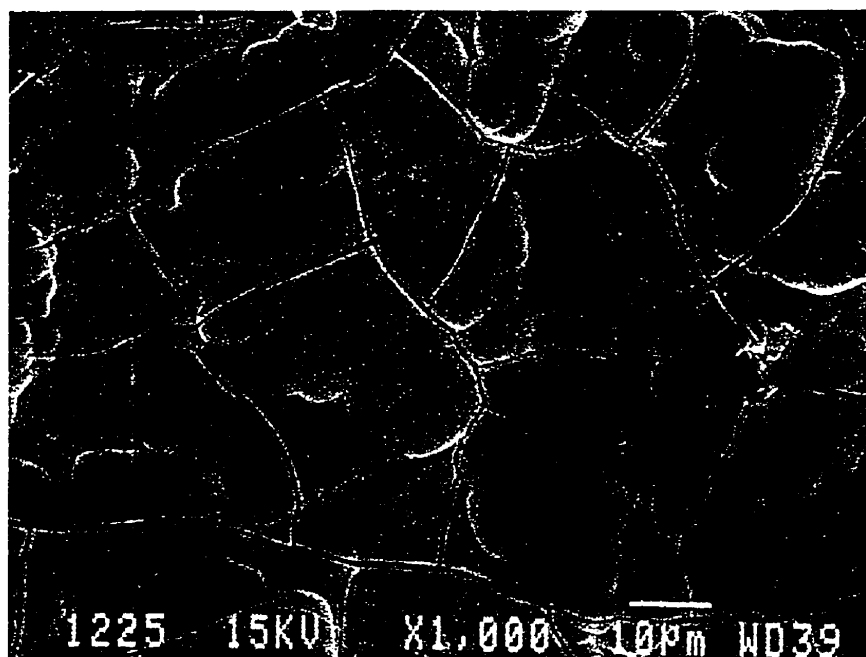
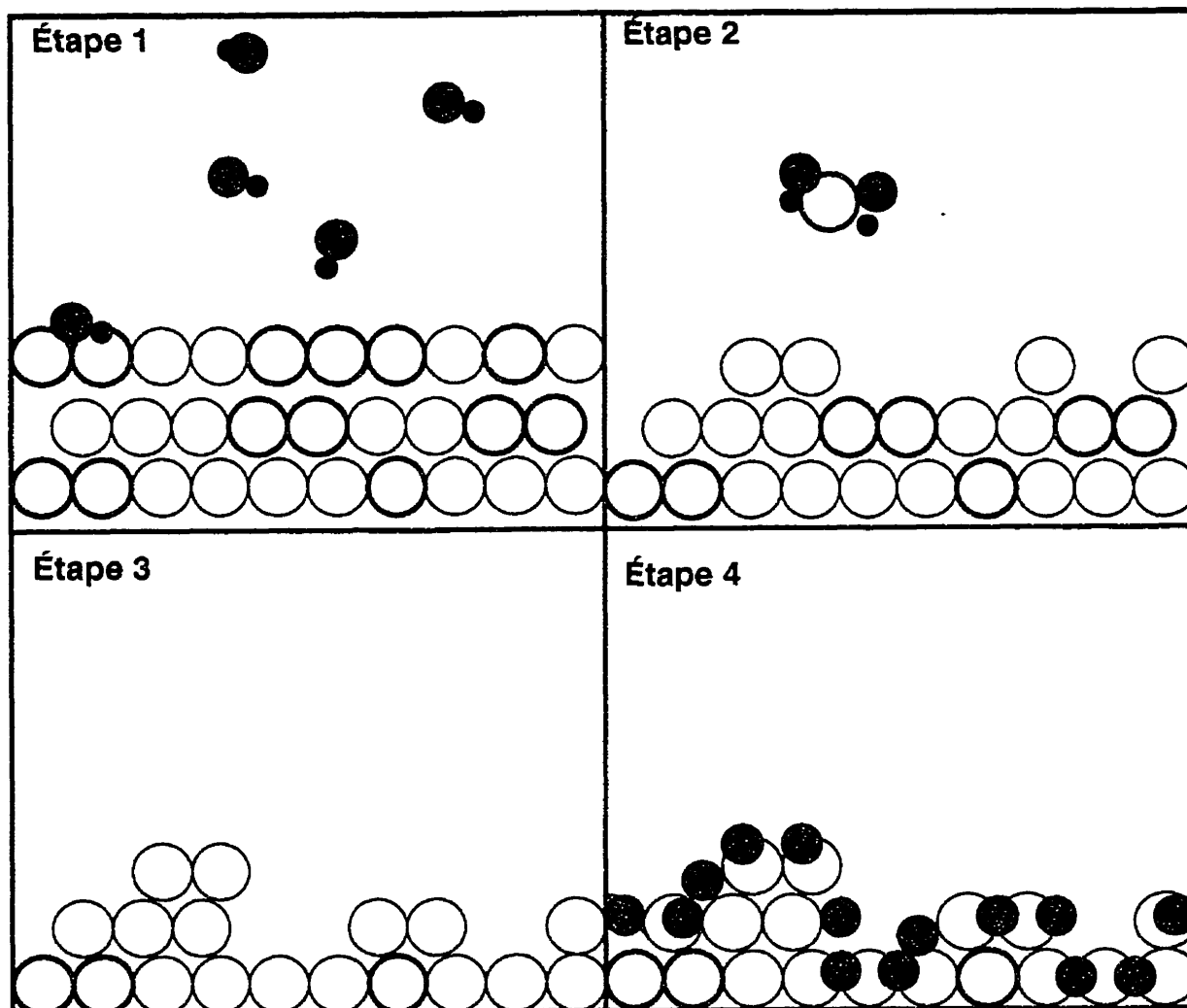


Photo 3.12 : *Alliage de NiZn 65 % en nickel après lixiviation avec le KOH 30 %.*



Symbolisme :



atome de zinc



atome de nickel



atome d'oxygène



atome d'hydrogène

Figure 3.6 : Étapes d'une dissolution superficielle suivie d'une passivation.

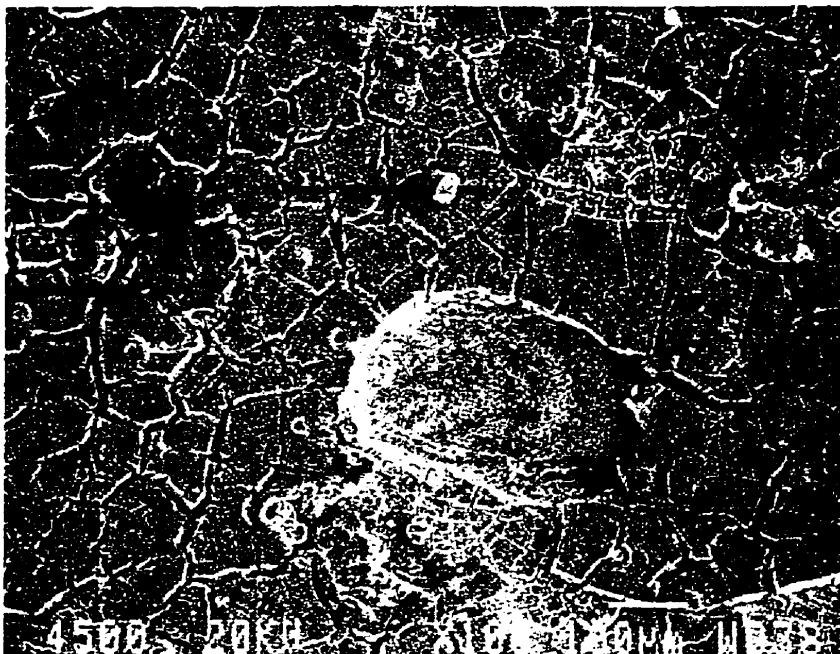


Photo 3.13 : Alliage de NiZn 35 % en nickel après lixiviation avec KOH 30 %.

3.5.2.2. Résultats obtenus avec le nitrate d'ammonium

L'utilisation du nitrate d'ammonium dissout dans de l'eau à raison de 120 g/L, est très efficace pour dissoudre le cadmium par exemple, métal dont les propriétés sont très similaires à celles du zinc, mais cette solution n'a aucun effet sur la dissolution du zinc des alliages de NiZn. Une observation de la surface des alliages, dont la teneur en zinc décrite au point précédent varie de 35 à 65 %, au microscope optique et électronique ne révèle aucune modification superficielle. Des analyses par absorption atomique de la solution de lixiviation ne permettent pas de détecter la moindre trace de zinc comme de nickel, même avec les alliages de haute teneur en zinc. Il faut donc en conclure que cette méthode est inefficace pour la lixiviation des alliages de NiZn.

3.5.2.3. Résultats obtenus avec le mélange à base d'acide citrique

Le mélange d'acide citrique et d'hydroxyde de sodium, dont le pH est de 3.0, réussit à attaquer très légèrement la surface des alliages de NiZn seulement pour l'alliage dont la teneur en zinc est de 65 % et plus. En dépit de la faiblesse de cette dissolution chimique, elle est très sélective, et attaque uniquement le zinc tel que l'ont révélé les analyses par absorption atomique de la solution.

Par contre, l'imposition d'une tension anodique de 5 à 6 volts sur les alliages de NiZn dont la teneur en zinc est moins importante, soit de 55 % jusqu'à 25 %, arrive à dissoudre d'une façon non sélective, à la fois le zinc et le nickel. La tension est mesurée entre l'alliage (anode) et une contre-électrode de fer (cathode). La distance entre les électrodes est de 5 cm. La tension est fixée de sorte à éliminer le dégagement d'oxygène à la surface de l'alliage faisant office d'anode. Après une certaine période de temps de lixiviation, qui varie de 2 à 6 heures selon l'alliage, une pellicule noire se forme à la surface de l'alliage (anode). Cette pellicule augmente en importance une fois formée, et fini par tomber au fond du contenant ; cette substance noire est magnétique, et probablement composée d'un mélange d'hydroxyde de nickel et de zinc (aucune analyse de ce produit n'a été faite). Une fois détachée de la surface de l'alliage, on observe une forte attaque du dépôt d'alliage, telle que le démontre la photo 3.14 : une surface irrégulière formée de couche de NiZn en niveaux superposés, dont la structure, est l'indication d'une destruction de l'intégrité du revêtement.

faire des électrodes de nickel pur (en surface tout au moins). C'est donc par cette méthode que les alliages de NiZn sont lixiviés dans cette étude pour fabriquer des électrodes de nickel de grande surface utilisées pour le dégagement d'hydrogène.

3.5.4 Essais de dégagement d'hydrogène sur les électrodes de nickel fabriquées à partir des alliages de NiZn lixiviés

Tel que mentionné précédemment, les meilleurs alliages de NiZn qui puissent servir de matériau de départ pour fabriquer des électrodes de nickel, devraient contenir une teneur en nickel qui se situerait entre 65 et 45 %. Or, il peut être également intéressant de connaître les performances autocatalytiques d'électrodes constituées de nickel obtenues par lixiviation d'alliages dont la teneur en nickel est quelque peu supérieure ou inférieure aux valeurs de la gamme de pourcentage de 65 à 45 %. Pour le dégagement d'hydrogène, 25 électrodes ont été évaluées pour leur performances électrocatalytiques, fabriquées à partir de 5 électrolytes calqués sur la solution expérimentale. Toutes les conditions expérimentales de codéposition sont maintenues constantes, à l'exception de la teneur en zinc de l'électrolyte. Les pourcentages de zinc dans ces électrolytes sont ceux décrits au point 3.2.5, soit 8.2; 10.1; 13.0; 18.3 et 30.4 %. Pour des raisons de commodité, les densités de courant appliquées sont : 25; 50; 100; 200 et 400 A/m². Le tableau 3.3 résume l'ensemble des données recueillies à partir des essais de dégagement d'hydrogène sur les électrodes.

3.5.4.1 Surtension cathodique à 1000 A/m²

Les valeurs de surtension cathodiques évaluées à la densité de courant de 1000 A/m², sont extraites des courbes de polarisation obtenues pour chaque électrode testée. La valeur de surtension retenue par électrode est la valeur moyenne de surtension calculée pour au moins trois essais par électrode, à partir de l'équation suivante³³ :

$$\eta_C = E_{i=1000 \text{ A/m}^2} + 1,134 \text{ mV} \quad (16)$$

La valeur calculée de - 1,134 mV est la tension réversible de l'hydrogène dans une solution de KOH 30 %. L'annexe V donne un exemple de courbe de polarisation expérimentale obtenue pendant les essais de dégagement d'hydrogène. La figure 3.7 donne les courbes de surtension d'hydrogène à 1000 A/m² en fonction du pourcentage de nickel dans les alliages de NiZn, avant leur lixiviation, et qui ont servi d'électrode, après leur lixiviation. Chaque courbe correspond à un électrolyte ayant une proportion en nickel (et donc en zinc) qui soit unique. La courbe correspondante à la valeur de 69.6 % Ni représente la solution expérimentale de base.

On remarque que les courbes suivent un tracé relativement similaire, bien qu'elles ne se superposent pas. À partir des résultats obtenus, on peut en retirer les observations suivantes :

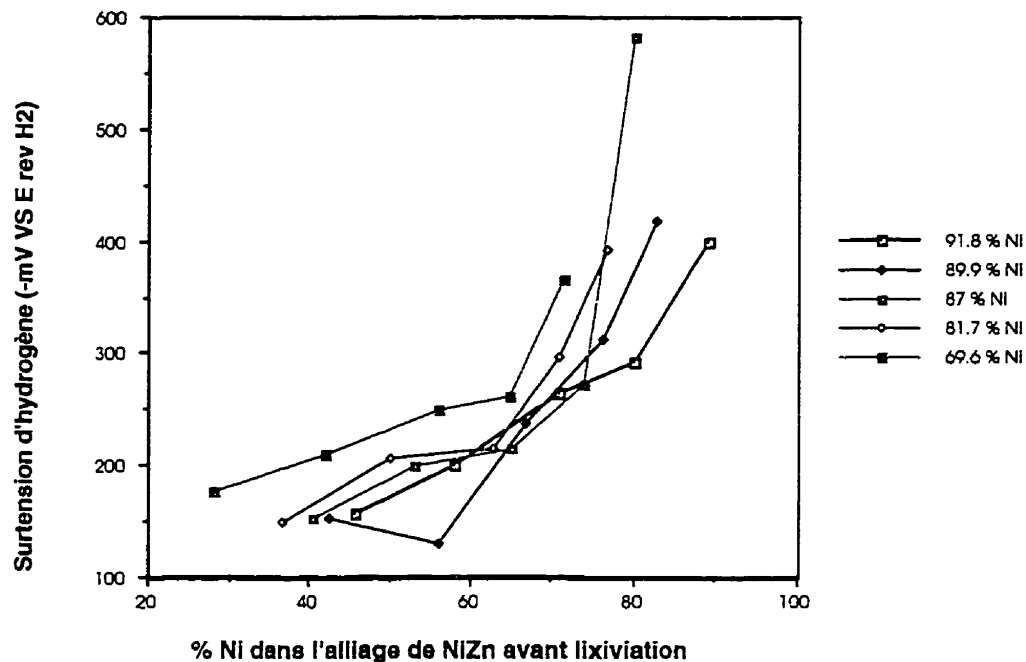


Figure 3.7 : *Surtension d'hydrogène en fonction du pourcentage de nickel dans les alliages de NiZn et dans l'électrolyte qui a servi à les fabriquer.*

- a) les valeurs de surtension les plus faibles sont obtenues pour des électrodes dont la teneur en nickel dans les alliages de NiZn varie de 35 à 45 %, pour tous les électrolytes à l'exception de la solution expérimentale,
- b) moins la teneur en zinc dans l'électrolyte est élevée, meilleure est l'électrode quant à sa performance pour le dégagement d'hydrogène (surtension la plus faible lorsque la concentration en zinc dans l'électrolyte est d'environ 10 %).

Tableau 3.3 : Résumé des données obtenues à partir des courbes de polarisation.

| Essai | Densité de courant (A/m ²) | % Ni dans l'électrolyte | % Ni dans l'alliage de NiZn | Sur tension de H ₂ à 1000 A/m ² | Pente de Tafel (mV/déc.) | Dens. Courant (A/m ²) à -1,500 mV |
|-------|--|-------------------------|-----------------------------|---|--------------------------|---|
| 1 | 25 | 91.8 | 89.1 | 400 | 82 | 617 |
| 2 | 50 | | 79.9 | 292 | 91 | 2000 |
| 3 | 100 | | 70.9 | 265 | 72 | - |
| 4 | 200 | | 58.0 | 200 | 56 | - |
| 5 | 400 | | 45.9 | 157 | 44 | 9000 |
| 6 | 25 | 89.9 | 82.6 | 418 | 119 | 307 |
| 7 | 50 | | 76.1 | 312 | 88 | 2167 |
| 8 | 100 | | 66.8 | 238 | 66 | 3350 |
| 9 | 200 | | 56.0 | 132 | 42 | - |
| 10 | 400 | | 42.6 | 153 | 57 | 10000 |
| 11 | 25 | 87.0 | 80.0 | 583 | 132 | 100 |
| 12 | 50 | | 73.8 | 273 | 85 | 4000 |
| 13 | 100 | | 65.2 | 216 | 51 | 4000 |
| 14 | 200 | | 53.0 | 201 | 46 | 6100 |
| 15 | 400 | | 40.5 | 153 | 23 | 10000 |
| 16 | 25 | 81.7 | 76.7 | 392 | 80 | 800 |
| 17 | 50 | | 71.0 | 298 | 72 | 2850 |
| 18 | 100 | | 62.8 | 216 | 58 | 6500 |
| 19 | 200 | | 50.0 | 207 | 39 | 10000 |
| 20 | 400 | | 36.9* | 151 | 20 | - |
| 21 | 25 | 69.6 | 71.5 | 366 | 109 | 1000 |
| 22 | 50 | | 65.0 | 262 | 52 | 4000 |
| 23 | 100 | | 56.0 | 251 | 62 | 10000 |
| 24 | 200 | | 42.0 | 210 | 47 | 11000 |
| 25 | 400 | | 28.0* | 178 | 31 | - |

(*) Note : ces électrodes ont été utilisées dans leur état fragile causé par leur lixiviation.

- c) les plus faibles surtensions gravitent autour de 155 mV vs $E_{\text{rev}} \text{H}_2$,
- d) le décalage entre les courbes indique qu'il y a un effet non négligeable de la concentration en zinc dans l'électrolyte (donc du rapport des concentrations en Ni et en Zn), pour l'obtention d'alliages de NiZn qui une fois lixiviés, donnent des électrodes de nickel plus performantes pour le dégagement d'hydrogène (plus faible surtension),
- e) hormis deux valeurs extrêmes, les valeurs de surtension pour les électrodes de nickel fabriquées à partir d'alliages de NiZn lixiviés, se situent environ entre 150 et 400 mV.

3.5.4.2 Évaluation des pentes de Tafel

L'équation (6) démontre que plus une pente de Tafel est faible et plus la surtension l'est également. La valeur des pentes de Tafel, exprimée en mV/décade, est extraite des courbes de polarisation. La figure 3.8 illustre la relation entre la valeur des pentes de Tafel, et le pourcentage de nickel des alliages de NiZn à partir desquels les électrodes de nickel ont été fabriquées. Chaque courbe correspond à un pourcentage de nickel relatif à l'électrolyte utilisé pour la fabrication de l'alliage de départ.

On remarque que tout comme pour la surtension de dégagement d'hydrogène, les pentes de Tafel les plus faibles sont dans la même gamme de variation du nickel que dans la figure précédente.

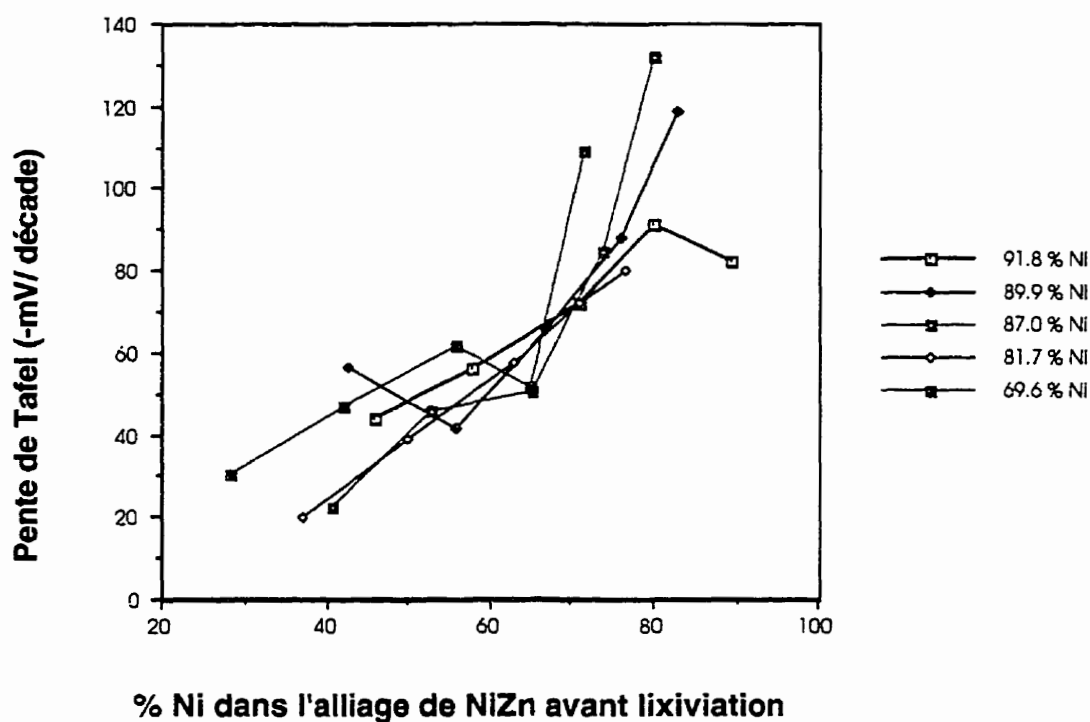


Figure 3.8 : *Pente de Tafel en fonction du pourcentage de nickel dans les alliages de NiZn et dans l'électrolyte qui a servi à les fabriquer.*

L'équation de Tafel est donc vérifiée expérimentalement. On note par ailleurs que les courbes suivent une certaine tendance qui se ressemble pour tous les électrolytes. L'explication vient du fait que contrairement aux valeurs de surtension qui tirées graphiquement à partir des courbes de polarisation pour une valeur précise densité de courant, les pentes de Tafel elles, sont estimées sur une zone de la courbe qui est la plus linéaire possible. On dénote que la courbe associée à la solution expérimentale se détache des autres.

3.5.4.3 Évaluation de la densité de courant à $-1,500 \text{ mV vs } E_{\text{rev}} H_2$

La figure 3.9 met en relief l'influence de la teneur en nickel dans les alliages de NiZn avant lixiviation sur la possibilité de permettre l'imposition de hautes densités de courant pour un potentiel donné. Cette fois se sont les alliages qui se situent dans la gamme de 40 à 60 % en nickel qui offre la possibilité de travailler aux plus hautes densités de courant possible. Évidemment, cette évaluation n'a qu'une valeur relative dans le sens où opérer un électrolyseur à une densité de courant élevée est rentable, ou pratique.

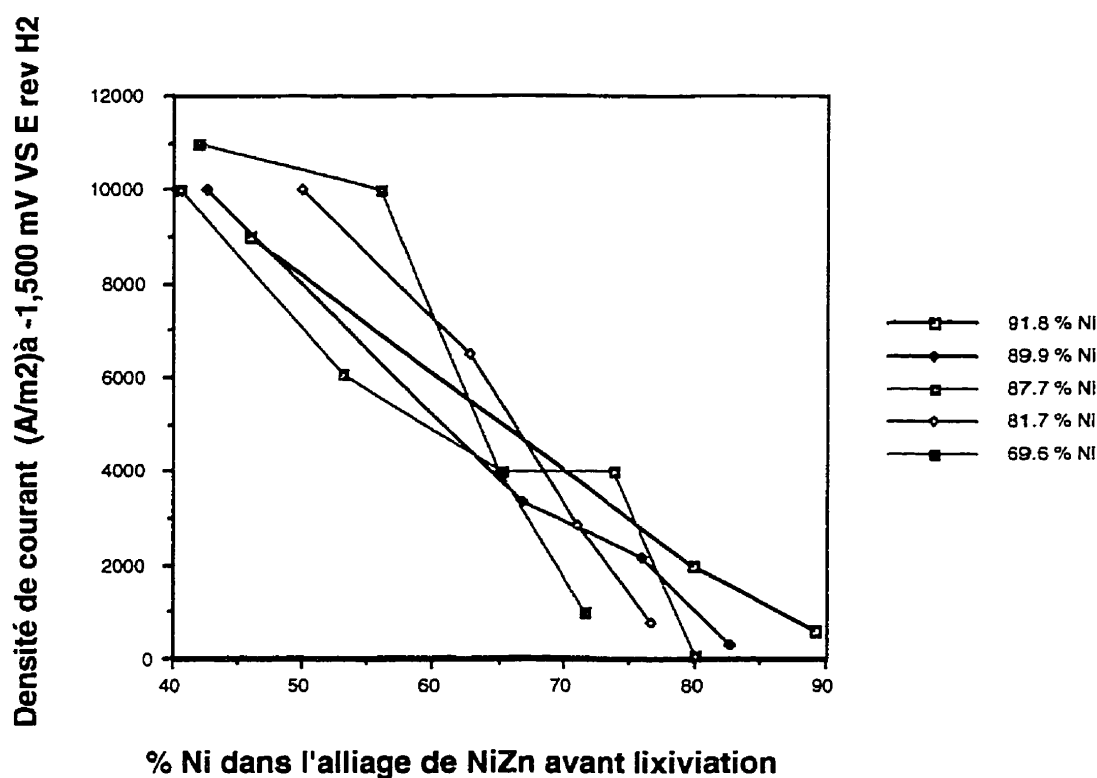


Figure 3.9 : Densité de courant (A/m^2) à $-1,500 \text{ mV vs } E_{\text{rev}} H_2$ en fonction du pourcentage de nickel dans les alliages de NiZn et dans l'électrolyte qui a servi à les fabriquer.

3.5.6 Évaluation du facteur de rugosité des électrodes de nickel les plus performantes, par la méthode d'impédance CA

Cinq électrodes de nickel ont été fabriquées en utilisant un électrolyte expérimental dont la teneur en zinc est de 10 %. Un alliage de 42.6 % en nickel, subséquemment lixivié dans une solution de KOH 30 %, a été obtenu par électrodéposition à 400 A/m² sur des plaquettes polies de nickel pur de 1 cm² de surface géométrique. L'évaluation du facteur de rugosité de ces électrodes a été calculée à partir de valeurs extraites de courbes d'impédance CA (moyenne de trois courbes par électrodes). Les résultats obtenus apparaissent au tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Résumé des valeurs extraites des courbes d'impédance CA

obtenues à partir d'électrode de nickel de performance optimale.

| Électrode | R1 (ohm.cm ²) | R1 + R2 (ohm.cm ²) | R2 (ohm.cm ²) | f Z max. (kHz) | Capac. (mF) | facteur de rugos. |
|-----------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------|----------------------|
| 1 | .03 | 1.40 | 1.37 | 3.98 | .292 | 14.6 |
| 2 | .21 | 3.00 | 2.79 | 2.51 | .227 | 11.4 |
| 3 | .06 | .46 | .40 | 15.80 | .252 | 12.6 |
| 4 | .26 | 4.00 | 3.74 | 1.58 | .269 | 13.5 |
| 5 | .10 | 1.76 | 1.66 | 3.98 | .241 | 12.0 |

La valeur de capacitance moyenne est de .256 mF, auquel correspond un facteur de rugosité moyen de 12.8. La capacitance est calculée à partir de l'équation suivante⁶⁶ :

$$C = (2\pi f R_2)^{-1} \quad (17)$$

où f est la fréquence à laquelle l'impédance imaginaire $-Z''$ est au maximum, et R_2 est la résistance faradique de l'électrode, extraite de la courbe d'impédance CA. La capacitance d'une goutte de mercure de surface égale à 1 cm^2 est de 20 mF^{34} . On peut dès lors associer une surface approximative de 12.8 cm^2 de surface active réelle/ cm^2 de surface apparente pour la meilleure électrode de nickel fabriquée selon la méthode utilisée et développée dans cette étude.

CHAPITRE 4

DISCUSSION

4.0 Codéposition d'alliages de NiZn

Les expériences préliminaires faites à l'aide de la cellule de Hull ont démontré hors de tout doute qu'il est possible de fabriquer des alliages de NiZn par électrodéposition, à partir de la solution expérimentale, et que la teneur en nickel de ces alliages peut varier dans une gamme pratique pour la fabrication d'électrodes de nickel, en fonction de la densité de courant, ou de la variation d'un des paramètres physico-chimiques inhérents à l'électrolyte de placage.

4.1 Codéposition anormale du nickel

La solution expérimentale permet d'obtenir un dépôt d'alliage de NiZn où le nickel codépose d'une façon anormale. On observe qu'avec la solution utilisée, l'intensité de cette anomalie est beaucoup plus atténuée en comparaison avec les alliages obtenus à partir des autres solutions décrites dans la littérature⁴⁸. En comparant les figures 1.2 et 3.1, la différence entre les intensités est évidente : à la densité de courant de transition il n'y a pas de changement d'inflexion abrupt avec la solution expérimentale. Les résultats expérimentaux obtenus s'approchent plus de ceux décrits par Divicek et Mergel⁴⁹ de ceux que Brenner donne en exemple³⁸.

Ce qui distingue néanmoins les résultats des uns des autres est la forte concentration en chlorure de la solution expérimentale. L'influence de cette forte teneur en chlorures totaux est responsable de l'effet d'atténuation de la déposition anormale du nickel. Ceci est attribuable au phénomène de complexation du zinc par les chlorures, plus important que celui du nickel, "ralentissant" le mécanisme de diffusion préférentielle du zinc dans la double-couche, au profit du nickel.

D.E. Hall se réfère aux explications de Brenner sur le mécanisme de codéposition anormale du nickel dans un électrolyte contenant une teneur en zinc importante³⁸. Un changement abrupt dans la courbe associée au pourcentage des métaux constituant l'alliage, en fonction de la densité de courant, serait causé, entre autres, par une concentration totale en métaux assez faible dans la solution électrolytique, ce qui n'est pas le cas avec la solution expérimentale qui est très concentrée en métaux totaux. Cette forte concentration peut également expliquer l'atténuation de l'effet anormal.

4.2 Effet de la variation des paramètres physico-chimiques sur la teneur en nickel dans les alliages, en fonction de la densité de courant

Tous les résultats expérimentaux illustrés par les figures 3.2 à 3.5, démontrent que l'augmentation de la température, de la concentration en acide borique, en chlorure de potassium ou du pourcentage de nickel dans l'électrolyte de placage, favorise la déposition du nickel au détriment du zinc en fonction de la densité de courant. Ces résultats corroborent des études semblables sur le sujet^{38,47-49}. L'explication est liée au transport de masse et à l'effet croissant d'inhibition de la formation de la couche de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ à la surface du substrat (causée par la

présence d'un pH plus élevé à la double-couche). Le nickel aurait plus de facilité à franchir cette barrière qui s'amenuise au fur et à mesure que l'on augmente un des paramètres inhérents à la solution expérimentale.

La figure 3.4 montre clairement que plus la concentration en chlorures totaux augmente, moins le nickel tend à codéposer de façon anormale. Si l'on augmente toujours plus haut cette concentration, le caractère anormal du nickel en vient même jusqu'à disparaître complètement (voir la courbe de 300 g/L en KCl). Ceci se produit néanmoins non loin du point de saturation de la solution de ce sel.

Dans cette condition particulière, la molarité totale de la solution est d'environ 12M et la fraction molaire de l'eau est de 0.8. Ceci signifie qu'il y a moins d'une molécule d'eau par ion qui soit disponible dans cette condition extrême. Une grande quantité de chlorures a pour effet également d'abaisser la quantité de courant partagée par les ions métalliques.

Connaissant l'effet de toutes les variables qui constituent la solution expérimentale, il est donc possible de fixer des conditions d'obtention d'alliages ayant une teneur en zinc qui les rendent aisément lixiviables et mécaniquement stables, capables de produire le maximum d'effet électrocatalytique qu'il soit possible d'atteindre pour le dégagement d'hydrogène en milieu alcalin.

4.3 Morphologie de surface des dépôts d'alliages de NiZn

La morphologie en "grappe" des alliages de NiZn obtenus à partir de la solution expérimentale, et ce, quelque soit la teneur en nickel de l'alliage, leur est caractéristique.

Cette structure morphologique est attribuable en partie aux énormes contraintes résiduelles qui se créent dans le dépôt au fur et à mesure qu'il croît. La forme botryoïdale du dépôt confère à ce dernier une grande surface spécifique réelle par rapport à sa surface géométrique apparente. L'addition d'une grande surface spécifique réelle d'un matériau tel que l'alliage de NiZn à l'effet d'augmentation de cette surface par une lixiviation sélective de la teneur superficielle en zinc, permet d'obtenir une surtension minimale grâce à ces deux propriétés réunies.

4.4 Performance électrocatalytique des électrodes de nickel faites à partir des alliages lixiviés

La figure 3.7 indique toutes les conditions nécessaires pour obtenir un matériau d'électrode optimal pour le dégagement d'hydrogène. On peut ainsi déterminer avec une très bonne précision les conditions d'obtention idéales techniquement et économiquement parlant, pour la fabrication d'un matériau d'électrode à base de nickel, en tenant compte de la limite mécanique acceptable pour maintenir physiquement une électrode suffisamment solide pour éviter son effondrement mécanique.

Le nickel de Raney est encore aujourd'hui le matériau idéal utilisé dans les électrolyseurs de production électrolytique d'hydrogène. Dans l'air ce matériau se couvre d'une mince couche d'oxyde qui le passive, ce qui le classe en tête de liste parmi les matériaux électrocatalytiques performants qui sont peu dispendieux. L'annexe VII montre un tableau comparatif entre différents métaux et alliages quand à leur performance comme électrode pour le dégagement d'hydrogène.

Les alliages fabriqués à partir de la solution expérimentale modifiée et dont la teneur en zinc dans l'alliage varie entre 35 et 45 % en atome, donnent d'excellentes performances pour le dégagement d'hydrogène avec les plus basses surtensions à 1000 A/m². Par contre les alliages de NiZn déposés avec l'électrolyte non modifié contiennent un pourcentage de zinc conduisant à des performances moindres pour le dégagement d'hydrogène.

4.5 Évaluation de la structure possible des alliages de NiZn fabriqués par électrodéposition

L'annexe VIII montre le diagramme de phase des alliages de Ni-Zn. Les alliages permettant une lixiviation sélective du zinc sans effondrement de la structure du matériau et offrant les surtensions les plus faibles pour l'évolution de l'hydrogène à 1000 A/m², correspondraient à une phase située entre les phases β_1 et γ , selon le diagramme produit par P. Nash et al⁷⁰.

Les alliages fabriqués par électrodéposition à partir de la solution expérimentale révèlent une forme botryoidale, ce qui implique une absence d'épitaxie dans leur structure. Il est toutefois ardu de pouvoir démontrer une relation entre la structure de l'alliage, et ses performances électrocatalytiques après lixiviation.

4.6 Étude comparative entre les résultats obtenus dans les travaux expérimentaux et d'autres travaux similaires

Les études menées par Divicek, Schmitz et Mergel¹⁸ sur la fabrication d'alliages de NiZn subséquemment lixiviés et utilisés comme électrode poreuse (de Raney) pour le dégagement d'hydrogène en milieu alcalin, s'apparentent de prêt à celles

effectuées pour ce mémoire. Les auteurs ont également trouvé une quantité résiduelle de zinc dans leurs alliages après lixiviation. Par contre, c'est dans la phase γ qu'ils ont trouvés les alliages les plus performants, après lixiviation bien sûr. Il faut toutefois signaler que la solution expérimentale, contrairement aux autres électrolytes étudiés, est fortement concentrée en chlorures totaux, ce qui influence la structure cristalline (et l'électrocristallisation) des dépôts, et que par conséquent, la tenue mécanique des alliages s'effondrerait avant d'atteindre la phase γ si ils étaient fabriqués selon les mêmes conditions qu'ont utilisés les autres chercheurs.

4.7 Stabilité des électrodes de nickel obtenues expérimentalement

Plusieurs auteurs dont Pletcher³¹ et Bockris³³, estime qu'il faut faire subir des essais de stabilité d'une durée d'au moins une année à un nouveau matériau avant de conclure qu'il possède effectivement des propriétés électrocatalytiques intéressantes. Ce type de test en fonctionnement continu est difficilement réalisable dans le cadre des travaux d'un mémoire. Ce qui peut être démontré par contre à la lumière des résultats expérimentaux, c'est la stabilité des électrodes en fonction du temps (essais de dégagement d'hydrogène échelonnés sur plusieurs mois), de façon discontinue.

En effet, les essais de dégagement d'hydrogène (courbes de polarisation) ont été effectués avec les mêmes électrodes à plusieurs mois d'intervales. Dans chaque cas, les courbes sont demeurées presque identiques d'une série d'essais à l'autre. Il faut dire que le nickel est un matériau stable à l'air libre. Les électrodes fabriquées à partir de la solution expérimentale permettent l'obtention d'un matériau de type Raney, à base de nickel. Elles sont comparables en performance

à celles fabriquées par Divicek et al⁴⁹, et par conséquent, à celles fabriquées en industrie à partir d'un mélange de poudres de nickel et d'aluminium subséquemment lixiviées pour donner des électrodes poreuses mécaniquement solide, possédant des propriétés électrocatalytiques économiquement acceptables.

4.8 Analyse économique sur la production d'hydrogène par électrolyse

Bockris³³ donne une expression mathématique permettant de faire un estimé des coûts relatifs à la production d'un mètre cube d'hydrogène, à pression normale, en tenant compte du voltage total d'une cellule d'électrolyse (incluant obligatoirement le terme associé à la surtension cathodique) :

$$\$/\text{m}^3 \text{ de H}_2 = \left[\frac{2.393C_1(R + a + b + c + d)}{8760 f n_1} \right] + \left[\frac{PC_2(1 + e)}{n_2} \right] \quad (18)$$

où 2.393 représente le nombre de kiloampère-heures requis pour produire 1 m³ d'hydrogène aux conditions TPN, C₁ représente le coût total d'une installation "clé-en-main" pour produire de l'hydrogène, exprimé en \$/ kiloampère d'énergie requise /cellule d'électrolyse, le nombre 8760 est simplement le nombre total d'heures dans une année, f est le facteur relatif à l'opération du plan de production, n₁ correspond au rendement (ampérage) d'une cellule d'électrolyse, en général 99 %, R est un terme relié à l'amortissement du capital investi, les termes a, b, c, d et e représentent des fractions de capitaux requis pour la main-d'œuvre, les assurances, etc, P est la puissance requise pour produire 1 m³ d'hydrogène, exprimé en kilowatt-heure, n₂ est le rendement associé à la

conversion de la puissance (de CA à CD), et finalement C_2 correspond au coût de production en kilowatt-heure.

La surtension cathodique entre dans la variable C_2 , car la puissance requise pour produire un kg de matière par électrolyse implique le facteur de voltage d'une cellule, tel que démontré par l'équation (3). Plus cette surtension est basse, plus la production d'hydrogène est rentable.

L'abaissement de la surtension cathodique est donc un facteur économique important, parmi d'autres, dans la réduction des coûts de production d'un gaz tel que l'hydrogène. L'utilisation du nickel de Raney comme matériau d'électrode est donc justifié, et la méthode de fabrication de telles électrodes par la méthode expérimentale se compare dans une certaine mesure, à celle actuellement utilisée en industrie.

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS

- 1) La solution expérimentale permet d'obtenir une électrodéposition d'alliages de NiZn dont la gamme de variation en nickel, en pourcentage atomique se situe entre 15 et 85 %, selon les conditions physico-chimiques de codéposition.
- 2) L'augmentation des composantes chimiques dans la solution expérimentale, ou de la température, favorise la déposition du nickel au détriment de zinc, à moins d'augmenter la teneur en chlorure de zinc, qui produit l'effet inverse.
- 3) Une forte concentration en chlorures totaux dans la solution expérimentale permet d'atténuer et même d'éliminer sous certaines conditions, le caractère anomal de la déposition du nickel dans les alliages, sur une gamme de densité de courant imposée qui se situe de 0 à 400 A/m².
- 4) La morphologie des dépôts d'alliages de NiZn est indépendante de leur teneur en nickel. La forme est botryoïdale qui caractérise ces alliages est apparente à partir d'une épaisseur de 5 µm.
- 5) Les alliages de NiZn fabriqués à partir de la solution expérimentale peuvent être lixiviés, sans toutefois réellement donner une structure poreuse. La lixiviation sélective du zinc est plutôt superficielle; ces observations s'apparentent à ceux observés par Divicek et al pour des électrodes fabriquées à partir d'une solution de nickel-zinc en milieu chloruré.

6) Les essais de dégagement d'hydrogène à 1000 A/m^2 les plus performants sont obtenus avec des alliages lixiviés dont le pourcentage de nickel varie entre 35 et 45 % en atome ; une fois lixiviées, ces électrodes permettent d'obtenir des surtensions variants autour de -155 mV par rapport à $E_{\text{rev}} \text{ H}_2$, en milieu KOH 30%, pour une densité de courant de 1000 A/m^2 .

7) Les analyses par spectroscopie indiquent une absence de zinc à la surface des électrodes. Le profil de concentration de l'alliage après sa lixiviation est identique à celui d'avant lixiviation. Ce qui indique que le processus de lixiviation n'a qu'un effet superficiel.

8) Les électrodes de type Raney obtenues par la méthode expérimentale donnent des performances intéressantes pour le dégagement d'hydrogène en milieu alcalin avec une surtension néanmoins supérieure aux électrodes de nickel poreuses obtenues par la méthode industrielle actuelle.

11. STEINBERG M., CHENG H.C., Modern and Prospective Technologies for Hydrogen Production from Fossil Fuels, Int. J. Hydrogen Energy, vol.14, no. 11, 1989.
12. PIRON D.L. Piron, Électrochimie de base pour ingénieurs, éd. École Polytechnique de Montréal, no. 2052, EP-79-E-16, 1979.
13. LEROY R.L., Industrial Water Electrolysis : Present and Future, Int. J. Hydrogen Energy, vol.8 no. 6, 1983.
14. SRINIVASAN S., F.J. Salzano, Prospects for H₂ Production by Water Electrolysis to be Competitive with Conventional Methods, Int. J. Hydrogen Energy, vol.2 no. 1, 1979.
15. BOCKRIS J., Energy : the Solar Hydrogen Alternative, ed. Wiley, 1975.
16. JANUS M.B.I., LEROY R.L., Electrocatalyst Performance in Industrial Water Electrolyzers, Int. J. Hydrogen Energy, vol.10 no. 1, 1985.
17. VANCEA L., L'hydrogène : le combustible de l'avenir ?, Geos, 1984/4.

18. DIVICEK J., MERGEL J., SCHMITZ H., Improvements of Water Electrolysis in Alkaline Media at Intermediate Temperatures, Int. J. Hydrogen Energy, vol.14 no. 1, 1985.
19. HARTMUT W., GIANCORLO I., Nine Years of Research and Development on Advanced Water Electrolysis, J. of Applied Electrochemistry, vol. 19, 1988.
20. ANANTH M. V., ASARADHY N. V., EPR Study of Ni-Zn-Fe Electrodeposits for Alkaline Water Electrolysis, Int. J. Hydrogen Energy, vol.14 no. 6, 1989.
21. HALL D.E., Electrodes for Alkaline Water Electrolysis, J. Electrochem. Soc. vol. 128, no.4, 1981.
22. APPLEBY A.J., CREPY G., J. Jacquelin, High Efficiency Water Electrolysis in Alkaline Solution, Int. J. Hydrogen Energy, vol.3, 1978.
23. HUOT J.Y., TRUDEAU M., BROSSARD L. B., SCHULTZ R., Hydrogen Evolution on Some Ni-Base Amorphous Alloys in Alkaline Solution, Int. J. Hydrogen Energy, vol.14, 1989.
24. BESSON J., L'électrochimie, Que sais-je ?, no. 437, Presses universitaires de France, 1967.

25. BARROW G.M., Physical Chemistry, 4th ed., McGraw-Hill, 1979.
26. MILES M.H., KISSEL G., SRINIVASAN S., Effect of Temperature on Electrode Kinetics Parameter for Hydrogen and Oxygen Evolution Reaction on Ni Electrodes in Alkaline Solution, J. Electrochem. Soc., no. 123-332, 1978.
27. BROWN D.E., M.N. Mahmood, A.K. Turner, Low Overvoltage Electrocatalyst for Hydrogen Evolving Electrodes, Int. J. Hydrogen Energy, vol. 7, no.5, 1982.
28. PRETTE M., Catalyse et catalyseur, Que sais-je ?, no. 240, Presses universitaires de France, 1961.
29. TERNAY A., Contemporary Organic Chemistry, Saunders ed., 1979.
30. BEAUDRAND D., Electroless Deposition of Metals, AESF Publ., 1972.
31. PLETCHER D., Electrocatalysis : Present and Future, J. of Applied Electrochem, no. 14, 1984.
32. BOUDRARDT M., DJEGA-MARIADSON G., Cinétique des réactions en catalyse hétérogène, ed. Masson, 1982.
33. BOCRIS J.O.M., REDDY A.K.N., Modern Electrochemistry, vol. 2, ed. Plenum Rosetta, 1977.

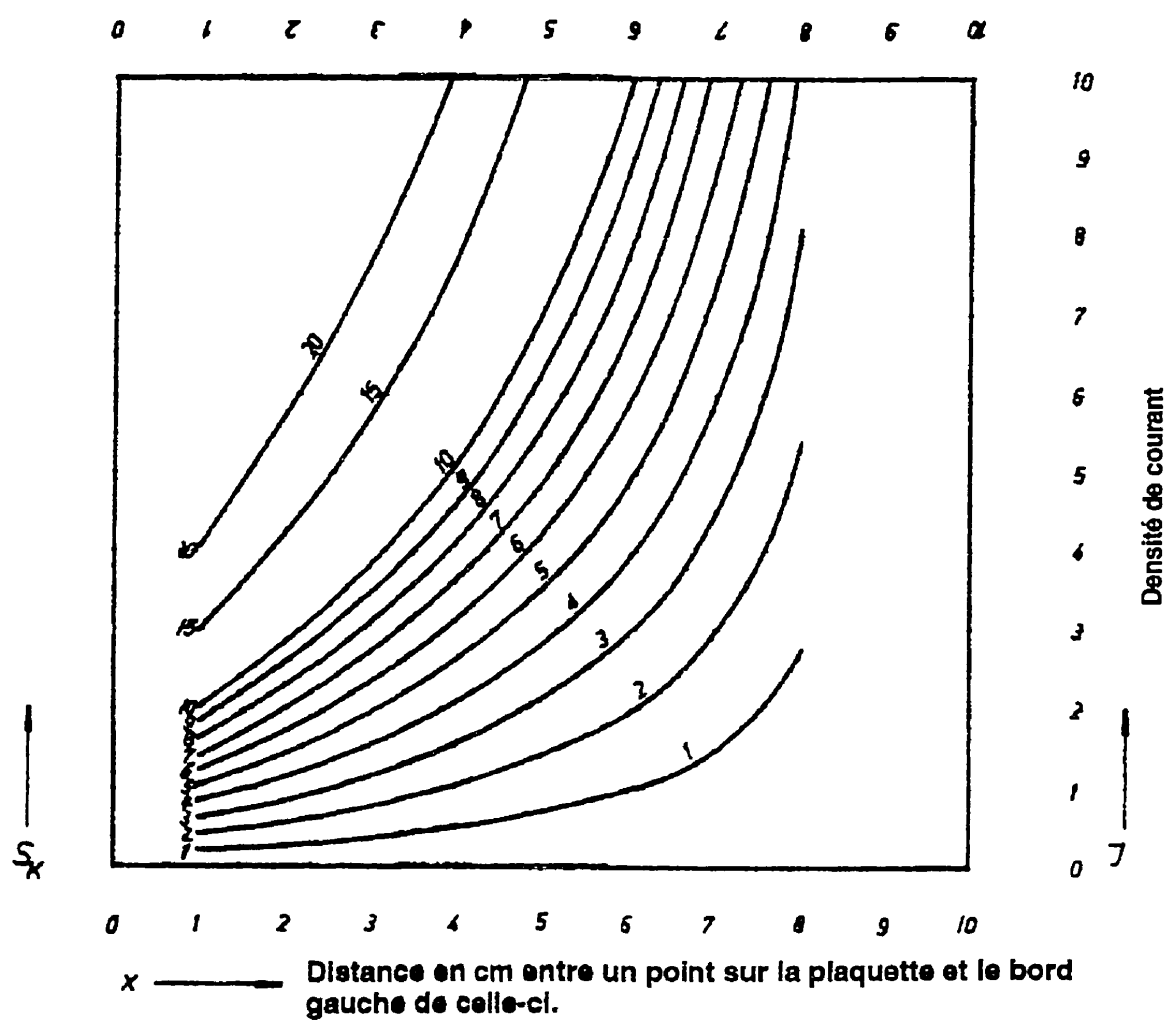
44. WEYMEERSH A., RENARD L., CONREUR J.J., High Current-Density Electroplating of Zinc-Nickel and Zinc-Iron Alloys, Plating & Surface Finishing, (07), 1986.
45. MATHIAS M.F., CHAPMAN T.W, The Composition of Electrodeposited Zinc-Nickel Alloy Coatings, J. Electrochem. Soc.,(06), 1987.
46. DIVICEK J., SCHMITZ H., MERGEL J., Preparation and Properties of Raney Nickel Electrodes, on Ni-Zn base for H₂ and O₂ Evolution from Alkaline Solutions, Part I : Electrodeposition of Ni-Zn Alloys from Chloride Solutions, J. of Applied Electrochem., (22), 1992.
47. HALL D.E., Electrodeposited Nickel-Zinc Alloy Coatings, A Review, Plating & Surface Finishing, (11), 1983.
48. SOKOL'SKII D.V., SABOTIN P.I., DRUZ S.V., Leaching and Stabilization of Raney Catalyst Made from Nickel-Zinc Surface Alloys, Elektrokimiya, vol. 23, no. 7, (07), 1987.
49. DIVICEK J., SCHMITZ H., MERGEL J Preparation and Properties of Raney Nickel Electrodes, on Ni-Zn base for H₂ and O₂ Evolution from Alkaline Solutions, Part II : Leaching (Activation) of the Ni-Zn Electrodeposits in Concentrated KOH Solutions and H₂ and O₂ Overvoltage on Activated Ni-Zn Raney Electrodes, J. of Applied Electrochem, (22), 1992.

50. CHEN L., LASIA A., Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, J. Electrochem. Soc., vol. 138, no. 11 (11), 1991.
51. DOMINIKOV L., Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloys, Metal Finishing, (03), 1965.
52. HUANG C.H., Duplex Zinc-Nickel Alloy Electrodeposits, Plating & Surface Finishing, (12), 1989.
53. PREIKSCHAT P., Mechanism and Control of a Zinc-Nickel Plating Bath, AESF, 77th Annual. Tech. conf., Boston, 1990.
54. U.S. Patent 4,251,329, 1981.
55. U.S. Patent 4,268,364, 1981.
56. AMS 2417 Spec. SAE, 1990.
57. ZAKI N., Zinc-Nickel Alloy Plating, Metal Finishing, (06), 1989.
58. SIZELOVE R., Development in Alkaline Zinc-Nickel Alloy Plating, Plating & Surface Finishing, (03), 1991.
59. Nohse W., The Hull Cell, Draper, 1966.
60. ASTM B633 Spec., vol. 02.05, 1992.
61. QQ-P-416 Spec., G.S.A., USAF, 1976.

62. BOCKRIS J, *Fundamental Aspects of Electrocristallization*, Plenum Press, 1967.
63. HURLBUT C., KLEIN C., *Manual of Mineralogy*, 19th. ed., J. Wiley, 1977.
64. DIBARI G.A., HORNER J., *Nickel Plating*, AESF Publ., 1977.
65. LOWENHEIM F.A, *Modern electroplating*, J. Wiley, 1974.
66. ARÈS A., MARCOUX J., *Physique, électricité*, éd. Lidec, 1973.
67. BUNSHAH R.F., *Deposition Technology for Films and Coatings*, Noyes Publ., 1982.
68. ASTM E380, vol. 02.05, 1982.
69. BOCKRIS J.O.M., CONWAY B.E., *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, vol. 2, Plenum Press, 1981.
70. ASM Handbook, vol. 3, *Alloy Phase Diagram*, 1992.

ANNEXE II

Relation entre la densité de courant (A/dm^2) et le courant total (A)
appliqué pour une cellule de Hull de 250 mL

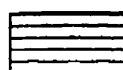


ANNEXE III

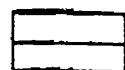
Symbolisme utilisé pour décrire l'aspect visuel d'un dépôt métallique
obtenu à l'aide de la cellule de Hull



brillant



semi-brillant



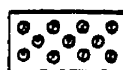
suivant DIN 50.957



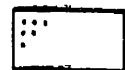
mat



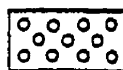
strié, taché



poreux, piqué



suivant DIN 50.957



cicqué



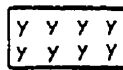
rugueux, brôlé



suivant DIN 50.957



pulvérulent



cassant, fissuré



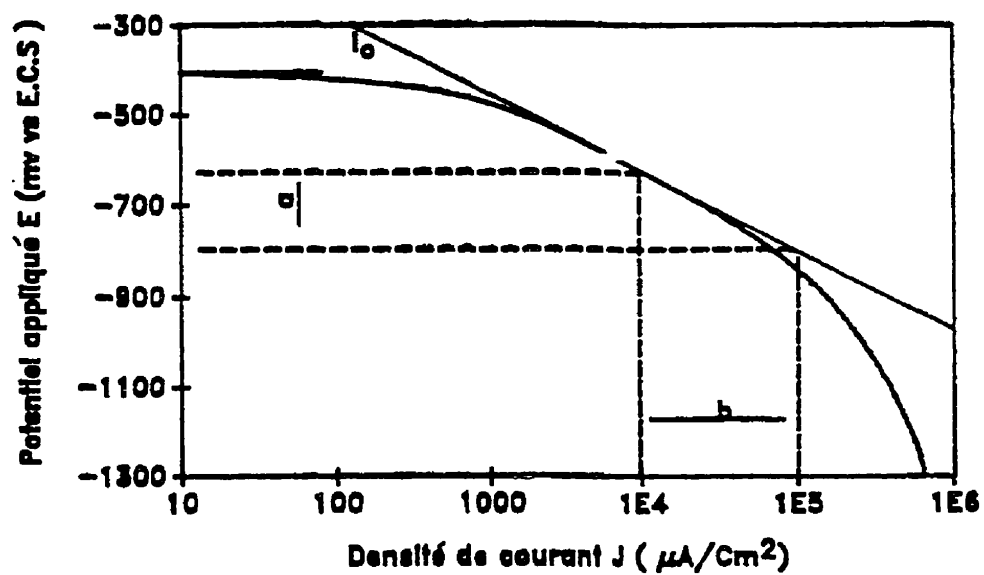
sans dépôt



suivant DIN 50.957

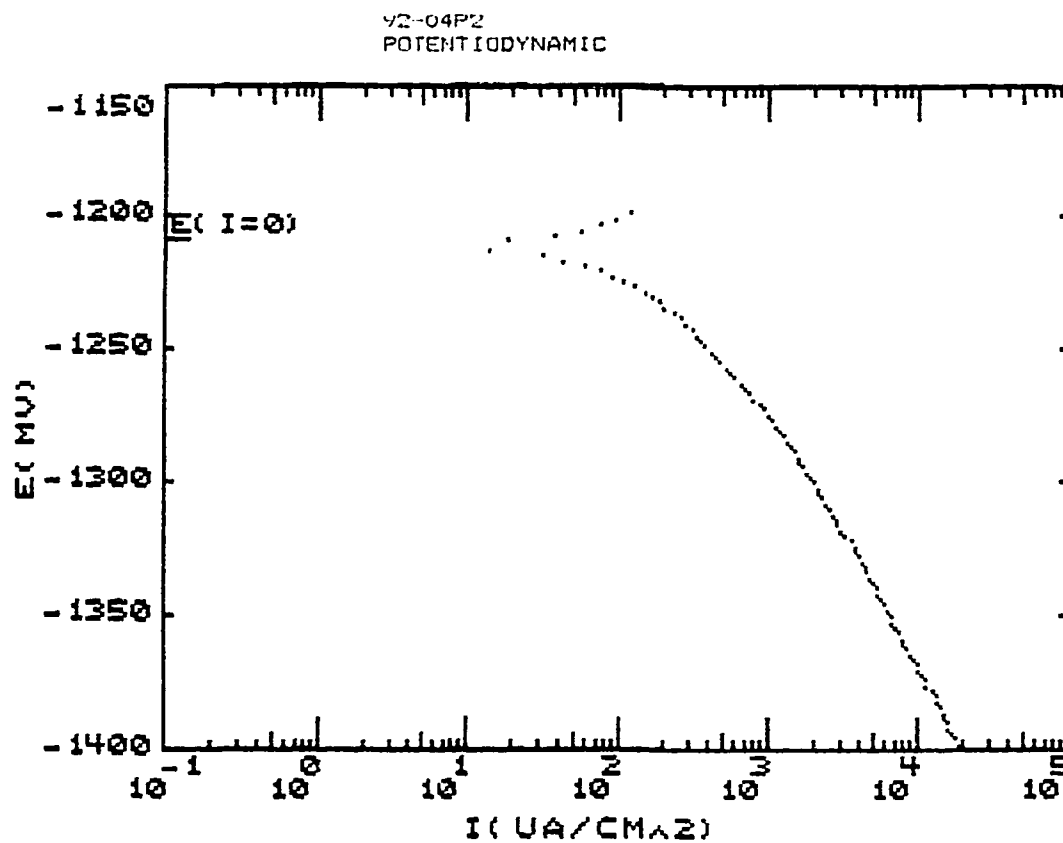
ANNEXE IV

Courbe de polarisation schématique illustrant les paramètres a et b de l'équation de *Tafel* (potentiel VS densité de courant)



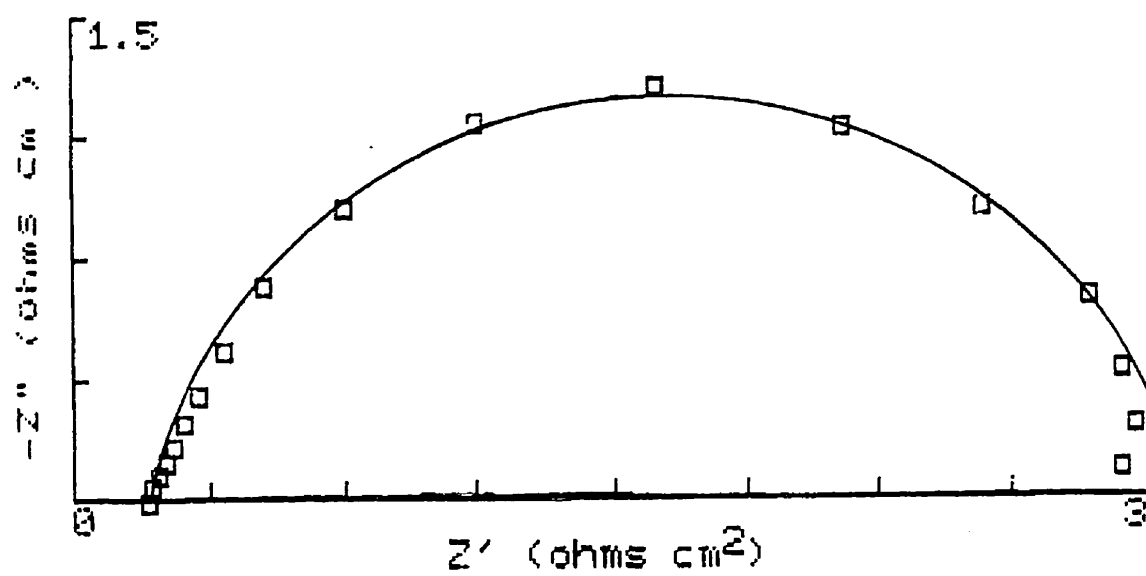
ANNEXE V

Exemple de courbe de polarisation expérimentale de la réaction de dégagement d'hydrogène sur une électrode de NiZn dans KOH 30 %



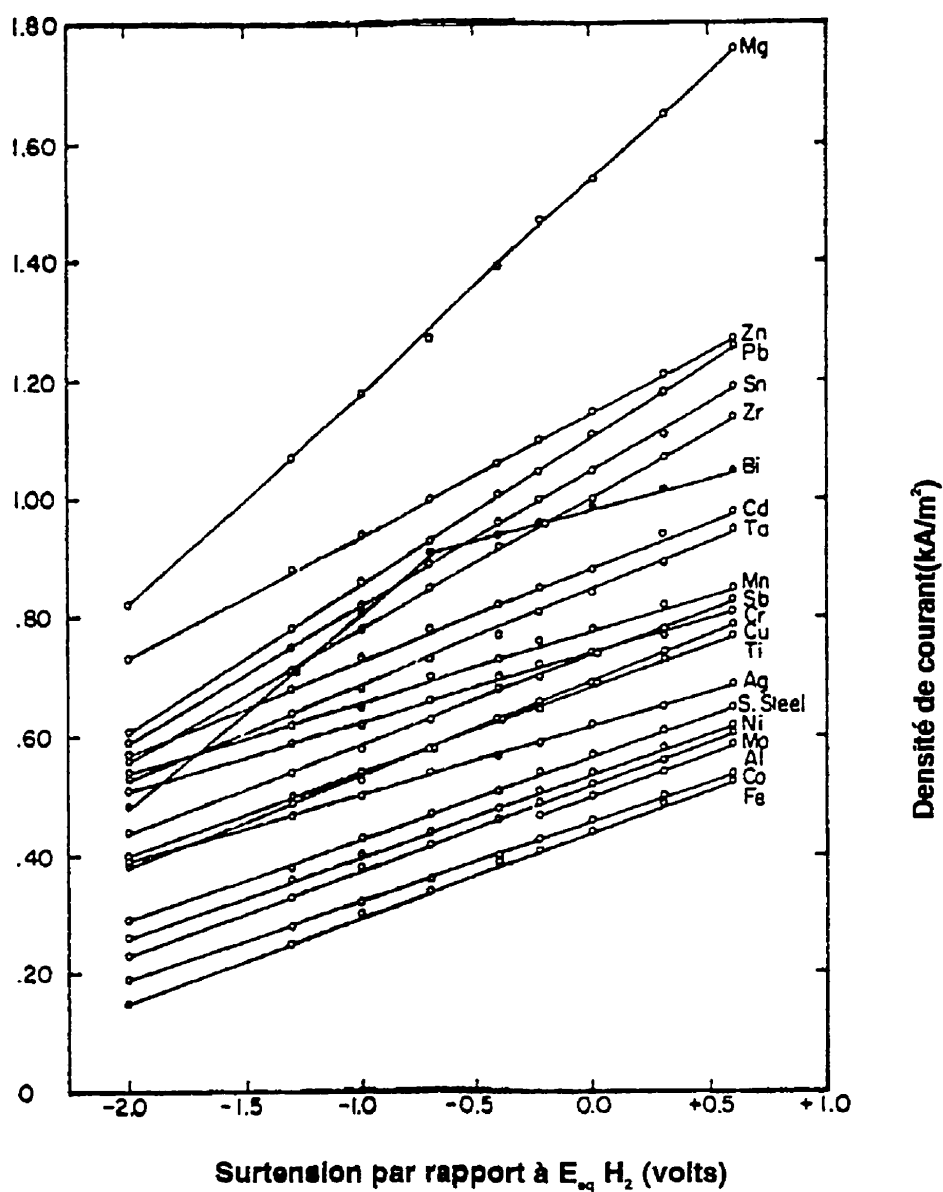
ANNEXE VI

Exemple de courbe de Nyquist expérimentale
(méthode d'impédance CA)



ANNEXE VII

Surtension de dégagement d'hydrogène sur différents métaux et alliages en milieu alcalin, à 25 °C



ANNEXE VIII

Diagramme de phases des alliages de NiZn

